



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV VYBRANÝCH POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK NA  
ČAS DO PORUŠENÍ VYSOKOHUSTOTNÍHO  
POLYETYLÉNU METODOU NAPĚŤOVÉHO KRÍPU V  
KOROZIVNÍM PROSTŘEDÍ**

THE INFLUENCE OF DETERGENTS ON TIME TO FAILURE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE BY FULL NOTCH CREEP TEST PERFORMED IN CORROSIVE BATH

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Simona Kotoučková**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Radka Bálková, Ph.D.**

**BRNO 2021**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1589/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Bc. Simona Kotoučková**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Radka Bálková, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Vliv vybraných povrchově aktivních látek na čas do porušení vysokohustotního polyetylénu metodou napětového krípu v korozivním prostředí

### Zadání diplomové práce:

Na vybraných materiálech z vysokohustotního polyetylénu (HDPE) provést a vyhodnotit test napětového krípu s ohledem na složení lázně při teplotě 80 °C. Proměnnou je typ a koncentrace tenzidu pro přípravu lázně. U lomových ploch provést mikroskopickou analýzu a zhodnotit morfologii povrchu.

### Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

---

Bc. Simona Kotoučková  
student(ka)

Ing. Radka Bálková, Ph.D.  
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

---

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá studiem vlivu koncentrace a různých typů tenzidů (Igepal CO-520, Arkopal N110, Igepal CO-890, dodecylsulfát sodný, dodecylbenzensulfonát sodný, dodecyltrimetylamonium bromid a Dehyton PL) na odolnost vysokohustotního polyetylenů vůči porušování mechanickým napětím s vlivem agresivního prostředí metodou Full Notch Creep Test. Dále byl sledován vliv ligamentálního napětí (3,5; 4,0 a 4,5 MPa), pH připraveného aktivního prostředí a typu vody používané k přípravě roztoků tenzidů na čas do porušení. Urychlující účinek byl pozorován při zvýšené koncentraci, napětí a molekulové hmotnosti. Rychlejšího porušení bylo dosaženo po vystavení ionogenním typům ve srovnání s neionogenními. Byla stanovena rychlost rozevírání vrubu. Křehké a tvárné chování při lomu bylo vyhodnoceno mikroskopickou analýzou z morfologie lomových ploch. Na základě změny pH po testu byla vyhodnocena stabilita aktivního prostředí. Byla pozorována zhoršující se kvalita roztoků tenzidů. K detekci tenzidu na povrchu zkušebního tělesa po testu byla využita Ramanova spektroskopie a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.

## **ABSTRACT**

The thesis deals with the study of the influence of concentration and different types of surfactants (Igepal CO-520, Arkopal N110, Igepal CO-890, sodium dodecyl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfonate, dodecyltrimethylammonium bromide and Dehyton PL) on the environmental stress cracking resistance of high-density polyethylene by means of Full Notch Creep Test. Furthermore, the influence of ligamental stress (3,5; 4,0 a 4,5 MPa), pH of the prepared active environment and type of the water used as a solvent for the surfactants on the time to failure was monitored. An accelerating effect was observed at increased concentration, stress and molecular weight. Faster failure was achieved after exposure to ionic types compared to nonionic. The rate of the notch opening was determined. The brittle and ductile behavior during the process of failure was evaluated by microscopic analysis of the morphology of the fracture surfaces. Based on the pH change after the test, the stability of the active environment was evaluated. Deteriorating quality of surfactant solutions was observed. Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy were used to detect the surfactant on the surface of the test specimen after the test.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Vysokohustotní polyetylen, tenzidy, kritická micelární koncentrace, pH, čas do porušení, křehký a tvárný lom, Full Notch Creep Test

## **KEYWORDS**

High density polyethylene, surfactants, critical micellar concentration, pH, time to failure, brittle and ductile fracture, Full Notch Creep Test

KOTOUČKOVÁ, Simona. *Vliv vybraných povrchově aktivních látek na čas do porušení vysokohustotního polyetylenu metodou napěťového krípu v korozivním prostředí*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131310>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radka Bálková.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych ráda poděkovala Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za vedení diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Jířimu Sadílkovi, Ph.D. za poskytnutí možnosti realizace diplomové práce v Polymer Institute Brno a především Ing. Martinovi Chytilovi, Ph.D. za pomoc při vypracování této práce, za cenné rady, trpělivost a ochotu.

## OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Polyetylen.....	8
2.1.1	Morfologie polyetylenu.....	9
2.1.2	Základní typy polyetylenu.....	10
2.2	Povrchově aktivní látky.....	12
2.2.1	Neionogenní povrchově aktivní látky.....	13
2.2.2	Ionogenní povrchově aktivní látky.....	13
2.3	Porušování polymerních materiálů.....	14
2.3.1	Pomalý růst trhliny.....	16
2.3.2	Kříповá deformace.....	17
2.4	Porušování mechanickým napětím s vlivem agresivního prostředí.....	17
2.4.1	Vliv struktury HDPE na odolnost vůči ESC.....	18
2.4.2	Porovnání ESC a SCG.....	19
2.5	Metody hodnocení odolnosti polymerních materiálů vůči ESC.....	19
2.5.1	Full Notch Creep Test.....	19
2.5.2	Pennsylvanian Edge Notch Test.....	20
2.5.3	Další používané metody ke stanovení ESCR.....	21
2.6	Historie a současný stav FNCT.....	21
2.6.1	Vliv typu povrchově aktivních látek.....	21
2.6.2	Vliv koncentrace povrchově aktivních látek.....	22
2.6.3	Vliv testovacího napětí.....	24
2.6.4	Vliv testovací teploty.....	24
2.6.5	Vliv geometrie vrubu tělesa.....	26
2.6.6	Analýza lomových ploch.....	27
2.6.7	Stabilita povrchově aktivních látek.....	28
3	Experimentální část.....	31
3.1	Materiály a chemikálie.....	31
3.2	Příprava zkušebních těles a roztoků.....	32
3.3	Metody.....	33
3.3.1	Full Notch Creep Test.....	33
3.3.2	Mikroskopická analýza lomových ploch.....	35

3.3.3	Stabilita aktivního prostředí .....	35
3.3.4	Ramanova a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací .....	35
4	Výsledky a diskuze.....	36
4.1	Vliv koncentrace tenzidu a ligamentálního napětí na čas do porušení.....	36
4.2	Vliv typu tenzidu na čas do porušení.....	38
4.3	Vliv pH na měření v Dehytonu PL.....	39
4.4	Vliv typu vody používané k přípravě roztoků .....	40
4.5	Vyhodnocení rychlosti rozevírání vrubu .....	41
4.6	Mikroskopická analýza lomových ploch.....	42
4.6.1	Snímky lomových ploch.....	42
4.6.2	Vyhodnocení míry plastického chování při lomu .....	47
4.7	Stabilita aktivního prostředí.....	48
4.7.1	Arkopal N110.....	48
4.7.2	Dehyton PL .....	49
4.7.3	Další používané tenzidy .....	50
4.7.4	Stabilita roztoku Dehytonu PL s ohledem na přípravu v pufrech .....	51
4.7.5	Stabilita roztoků tenzidů s ohledem na typ vody používané k přípravě.....	52
4.8	Ramanova a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	53
5	Závěr.....	56
6	Seznam použité literatury .....	58
7	Seznam použitých zkratk a symbolů .....	62

# 1 ÚVOD

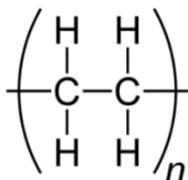
Polymery představují důležitou skupinu materiálů, které jsou nedílnou součástí každodenního života. K jejich výhodám patří nízká hmotnost, nízká cena, vysoká rychlost výroby a schopnost výroby ve formě složitých geometrií. Jsou široce používány v mnoha aplikacích, např. automobilové díly, potrubní systémy, obaly, chemické nádrže. Jejich aplikace lze obecně rozdělit do dvou kategorií; aplikace, které nevyžadují, aby materiál vydržel velké zatížení po delší dobu (např. obalové fólie) a aplikace, při kterém je materiál vystaven značnému zatížení. Důležité je, aby tyto materiály byly odolné vůči prostředí, ve kterém se používají. Při výběru materiálu je pak nutné zohlednit odolnost vůči různým látkám, se kterými přijde materiál do kontaktu. Polymery selhávají i při velmi malém namáhání, když jsou v kontaktu s agresivním prostředím. Tento jev se označuje jako porušování mechanickým napětím s vlivem agresivního prostředí (ESC, angl. environmental stress cracking). Polyetylen (PE) je jedním z nejvíce studovaných polymerních materiálů. Především díky své strukturní jednoduchosti a široké použitelnosti. Velkého zájmu je dosahováno v oblasti hodnocení mechanického krípkového chování PE, a to kvůli jeho rostoucímu použití ve strojírenských aplikacích, jako jsou vodní a plynová potrubí. Krípkové chování představuje důležitou oblast k porozumění, protože polymerní materiály musí často vydržet zatížení po dlouhou dobu. Krípkové zkoušky tak jsou velmi významnou metodou pro hodnocení odolnosti vůči dlouhodobému zatížení výrobků.

Mechanické zatížení se současným vlivem agresivního prostředí vyvolává předčasné křehnutí a praskání polymerních materiálů. K takovému selhání dochází už při relativně nízkém namáhání, kterému může být PE vystaven v rámci provozních podmínek. V důsledku vlivu aktivního prostředí může být podstatně zrychlen pomalý růst trhliny (SCG, angl. slow crack growth), což nakonec může vést k porušení. U PE potrubí, jakožto velmi časté aplikace tohoto materiálu, je tento jev zásadním problémem, protože jsou vystaveny nepříznivým podmínkám prostředí (plyn, odpadní voda). Časem tak může docházet k poškození konstrukcí a ohrožení bezpečnosti. Pomalý růst trhliny a ESC jsou jevy, při kterých dochází ke křehkému lomu a selhání polymerních materiálů. Je tedy důležité těmto jevům porozumět, zvláště pak u vysokohustotních polyetylenových (HDPE) materiálů používaných u trubkových, ale také u vyfukovaných aplikací. Full Notch Creep Test (FNCT) je metoda, která se zaměřuje na oba mechanismy poškození, které spolu souvisejí. Rozdíl spočívá v případném použití aktivního prostředí, v takovém případě se jedná o ESC [1–8].

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Polyetylen

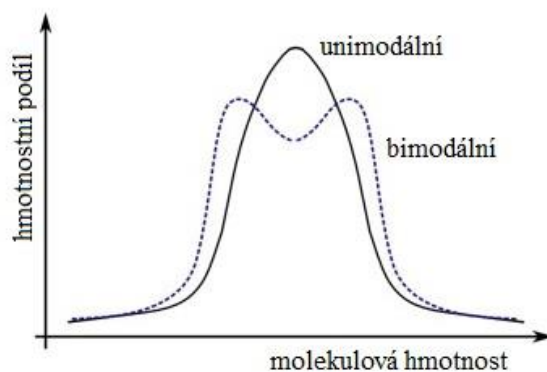
Polyetylen je polymerní materiál, jehož základní strukturní jednotka je uvedena na obr. 1. Způsob výroby ovlivňuje výslednou strukturu – míru větvení, molekulovou hmotnost (MW) a distribuci molekulových hmotností (MWD) [3, 9].



**Obr. 1:** Základní strukturní jednotka polyetylenu [10]

Molekuly PE mohou být do různé míry rozvětveny. Větvení omezuje stupeň krystalinity vzorku. Hustota PE se zvyšuje se stoupajícím stupněm krystalinity, což je dáno vyšší hustotou krystalické fáze v porovnání s amorfni fází. Obecně tedy platí, že čím je řetězec rozvětvenější, tím nižší je hustota pevné látky [3, 9].

Velikost molekuly polyetylenu je charakterizována z hlediska její MW. Všechny PE matrice se skládají ze směsi molekul s různými MW (od několika set do několika milionů). Průměrná MW a distribuce délek řetězců zásadním způsobem ovlivňují vlastnosti. Distribuci velikostí molekul v PE matrici lze popsat pomocí různých průměrů MW (číselný, hmotnostní a další). MWD lze vyjádřit distribuční křivkou (obr. 2), kdy se do grafu vynáší závislost hmotnostního podílu polymeru na MW [3].



**Obr. 2:** Distribuční křivky MW unimodálního a bimodálního PE [11]

Charakteristiky molekulové hmotnosti představují zásadní faktor ovlivňující fyzikální vlastnosti PE jako je viskozita, rázová houževnatost. Významným způsobem také ovlivňují odolnost vůči zatížení s vlivem definovaných okolních podmínek [3].

Polyetylen je tuhá, elastická látka s vysokou krystalinitou, houževnatostí a tažností. Podléhá studenému toku a vlivem napětí může docházet k praskání. Pro PE jsou charakteristické dobré elektroizolační vlastnosti, průhlednost tenkých fólií, zdravotní nezávadnost, snadná zpracovatelnost, nízká cena. Použitelnost bývá omezena nízkým bodem měknutí, sklonem k oxidaci, horší odolností proti poškrábání, nízkou pevností v tahu. Fyzikální vlastnosti (jako např. čírost, tvrdost) lze regulovat řízením MW, MWD, větvení a dále typem a obsahem



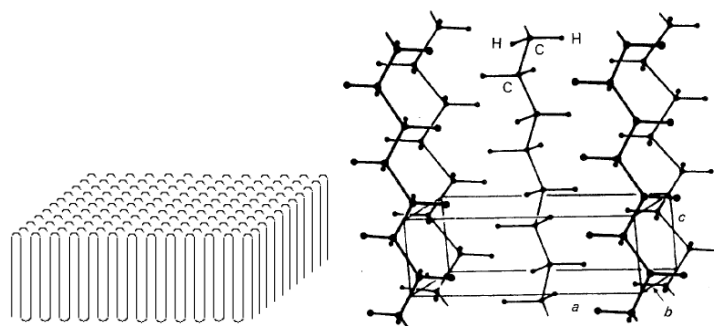
komonomeru. Vyšší krystalinita se projevuje větším bílým zákalem a také jako ztužující faktor – přináší zvýšení modulu pružnosti a tvrdosti. Vede ale také k nižší odolnosti proti korozi pod napětím. Nestabilizovaný PE má nízkou odolnost vůči povětrnosti a slunečnímu záření. Oxidační stabilita klesá se snižující se krystalinitou, což je dáno tím, že k fotooxidaci dochází především v amorfních oblastech [3, 9].

Polyetylen nabízí širokou škálu využití, především v oblasti obalových materiálů, dále v elektronice, k výrobě potrubí, různých domácích spotřebičů, dětských hraček, skladovacích nádrží, kompozitních terasových materiálů apod. [12].

### 2.1.1 Morfologie polyetylenu

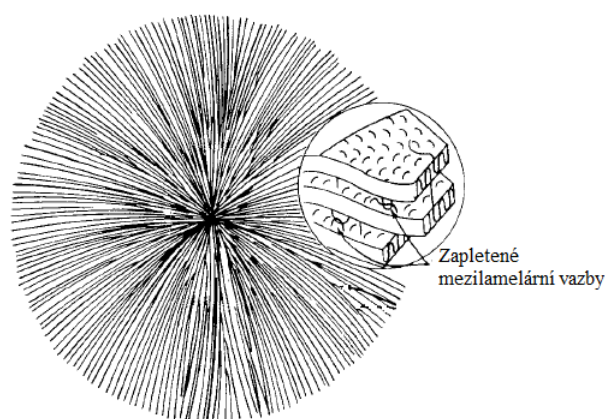
Složení a prostorové uspořádání polymerních řetězců je zásadní pro porozumění mechanickému chování materiálu a dalších vlastností. Struktura polymerů může být amorfní nebo semikrystalická (čistě krystalická struktura není možná v důsledku přítomnosti dlouhých řetězců, jež jsou stavebními jednotkami polymerů). Semikrystalická struktura je tvořena několika typy útvarů. Základním útvarem amorfní části struktury je polymerní klubko. Skládáním dlouhých řetězců vzniká lamela (obr. 3). Tloušťka těchto lamel se pohybuje od 5 do 25 nm a šířka od 1 do 50  $\mu\text{m}$ . Dále se mohou objevovat skládané útvary shish-kebab (kombinace lamel a napřímených řetězců) a sférolit (centrálně symetrický útvar) [1, 13].

Morfologii PE lze řídit molekulárními a zpracovatelskými proměnnými. V pevném stavu existuje PE v semikrystalické morfologii – obsahuje oblasti, které vykazují určitý stupeň uspořádání, a ty jsou proložené oblastmi, které nevykazují takovou míru uspořádanosti, tedy oblastmi amorfními. Krystaly mají ortorombickou strukturu. Rovinné cik-cak uhlíkové řetězce molekul PE jsou rovnoběžné s krystalografickou osou  $c$  (obr. 3) v ortorombické jednotkové buňce krystalu. Vazby C-H a C-C v hlavním řetězci jsou kovalentní a mezi sousedními řetězci působí van der Waalsovy síly [1, 3].



**Obr. 3:** Schéma skládaných řetězců tvořících lamelu PE [13, 1]

Nejrozšířenějším strukturním útvarem v semikrystalickém materiálu jsou sférolity (obr. 4). Velikost sférolitů se obecně odvíjí od rychlosti chlazení a stupně podchlazení. Obvykle mají sférolity okolo 100  $\mu\text{m}$  v průměru. Lamely ve sférolitech vyrůstají z jádra a rostou v radiálním směru sférolitu. Lamely se často proplétají. Krystalografické osy  $b$  v lamelách jsou paralelní se směry radiálního růstu v sférolitech a osy  $a$  a  $c$  jsou kolmé k odpovídajícím radiálním směrům. Velikost a dokonalost sférolitů ovlivňují fyzikální vlastnosti [1, 3].



**Obr. 4:** Schéma sférolitu [1]

Nekrystalickou strukturu představují strukturální útvary označované jako polymerní klubka. V tomto stavu má molekula maximální entropii. Řetězce zaujímají konfiguraci klubka, jsou-li rozpuštěny v ideálním rozpouštědle, v roztaveném stavu, v menší míře i v roztoku, se polymerní klubka sousedních molekul překrývají, což vede k různým stupňům zapletení řetězce, v závislosti na délce řetězce a koncentraci v roztoku [3].

### 2.1.2 Základní typy polyetylenu

Existuje mnoho různých typů PE díky různé četnosti a délce bočních větví základního řetězce, čímž dochází k modifikaci vlastností materiálu. Jednotlivé typy PE se odlišují především svým stupněm krystalinity, který souvisí s hustotou, a dále svou molekulovou hmotností. Různé typy PE vykazují širokou škálu vlastností, které se odvíjí od molekulárních a morfologických vlastností. Přehled charakteristických vlastností pro základní typy je uveden v tab. 1 [3, 9].

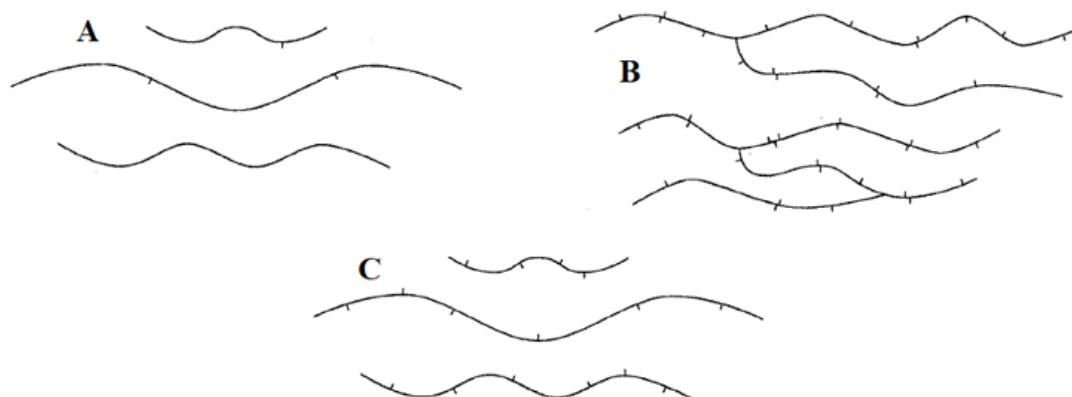
Díky rozmanitosti struktury PE (míra větvení polymerních řetězců, v důsledku toho i různý obsah krystalické fáze a rozdílná molekulová hmotnost) je možné rozlišovat několik různých typů PE:

- PE s velmi nízkou hustotou (ULDPE, angl. ultra low density),
- PE s nízkou hustotou (LDPE, angl. low density),
- lineární PE s nízkou hustotou (LLDPE, angl. linear low density),
- PE se střední hustotou (MDPE, angl. medium density),
- PE s vysokou hustotou (HDPE, angl. high density),
- PE s vysokou molekulovou hmotností (HMW-HDPE, angl. high molecular weight HDPE),
- PE s ultravysokou molekulovou hmotností (UHMW-HDPE, angl. ultra high molecular weight HDPE) [9].

V největším množství jsou využívány tři hlavní typy PE: HDPE, LDPE a LLDPE. Na obr. 5 lze vidět jejich molekulární strukturu [3].

**Tab. 1:** Základní typy PE a jejich charakteristické vlastnosti [3, 9]

Charakteristická vlastnost	Typ PE		
	HDPE	LDPE	LLDPE
Hustota [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0,941–0,967	0,915–0,935	0,910–0,925
Stupeň krystalinity [%]	55–77	30–54	22–55
Teplota tání [ $^{\circ}\text{C}$ ]	125–132	98–115	100–125
Modul pružnosti [MPa]	689–1654	415–795	248–365

**Obr. 5:** Molekulární struktura základních typů polyetylenů: HDPE (A), LDPE (B), LLDPE (C) [3]

### Vysokohustotní polyetylen

Vysokohustotní polyetylen je tvořen převážně z nerozvětvených řetězců. Obsahuje jen malé množství defektů, lze tak dosáhnout vysokého stupně krystalinity. Jedná se o bílý, neprůhledný materiál, nejtvrďší v porovnání s ostatními typy. Ze všech typů PE má HDPE nejvyšší tuhost a nejnižší propustnost díky vysokému stupni krystalinity. Těchto vlastností lze využít v aplikacích sloužících k uskladnění kapalin, jako láhve či nádrže na skladování chemikálií. Nízká propustnost, odolnost proti korozi a tuhost jsou velmi příznivými vlastnostmi, kterých se využívá pro aplikace dopravy kapalin – potrubní systémy. Mezi další vlastnosti patří dobrá pevnost v tahu a vysoká odolnost proti oděru. Dále se využívá ve formě fólií, jako nádoby na skladování potravin, hračky a další [3].

### Nízkohustotní polyetylen

Výrobky z LDPE jsou obecně průsvitné. Jedná se o poddajný materiál, jehož rozvětvená struktura je tvořena krátkými řetězci, má podstatně nižší stupeň krystalinity než HDPE, díky čemuž lze získat flexibilní produkty s nízkou teplotou tání. Větve s dlouhým řetězcem přináší vysokou pevnost taveniny spojenou s relativně nízkou viskozitou. Využívá se hlavně jako obalový materiál s nízkým zatížením. Vysoká míra větvení charakteristická pro tento typ brání procesu krystalizace, což snižuje hustotu a krystalický podíl [3].

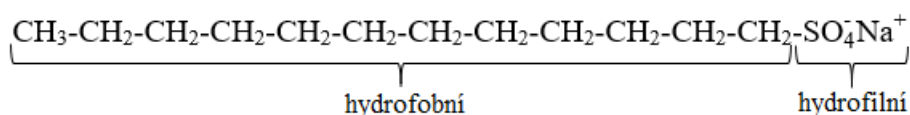
### Lineární nízkohustotní polyetylen

Lineární nízkohustotní polyetylen se vyznačuje dobrou houževnatostí. Obvykle se jedná o zakalené bílé materiály. Povrch bývá na dotek mírně voskovitý. Fólie z LLDPE se používají v mnoha obalových aplikacích a používá se také k izolaci drátů a kabelů. Může také obsahovat

určitý stupeň větvení, ale nevyskytuje se zde taková míra složitosti větvení jako u nízkohustotního typu [3].

## 2.2 Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky (PAL), neboli tenzidy, jsou organické látky, které se mohou shlukovat na fázovém rozhraní a tím snižovat mezifázovou energii soustavy. Snížení povrchového/mezifázového napětí je jednou z nejčastěji měřených vlastností povrchově aktivních látek v roztoku. Jedná se o látky s amfifilní strukturou (obr. 6), která je tvořena lyofilní (zejména hydrofilní) a lyofobní (zejména hydrofobní) částí. Jako lyofilní část vystupuje polární skupina a lyofobní částí bývá nejčastěji uhlovodíkový řetězec. Hodnota HLB (hydrophile-lipophile balance) vyjadřuje rovnováhu mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly. Čím nižší je číslo HLB, tím je sloučenina více lipofilní a naopak. Struktura molekuly PAL má výrazný vliv na její schopnost snižovat mezifázové napětí. Se zvyšující se délkou alkylového řetězce dochází ke zvyšování povrchové koncentrace, což vede k poklesu mezifázového napětí [14–17].



**Obr. 6:** Schématická struktura molekuly dodecylsulfátu sodného (PAL) [17]

Rozdělení PAL dle charakteru hydrofilní skupiny:

- neionogenní,
- ionogenní – aniontové, kationtové, amfoterní [16].

Obecné účinky hydrofobní skupiny:

- délka hydrofobní skupiny – zvětšení délky vede ke snížení rozpustnosti PAL ve vodě, naopak zvýšení v organických rozpouštědlech, těsnějšímu sbalení molekul PAL na rozhraní, zvýšení adsorpce na rozhraní, zvýšení tendence ke tvorbě agregátů (micel), zvýšení teploty tání PAL;
- větvení, nenasycení – přítomnost větvení nebo nenasycení v hydrofobní skupině zvyšuje rozpustnost PAL ve vodě, snižuje teplotu tání PAL, vede k volnějšímu sbalení molekul PAL na rozhraní, může způsobit oxidaci a zbarvení v nenasycených sloučeninách, může zvýšit tepelnou nestabilitu;
- aromatické jádro – přítomnost aromatického jádra v hydrofobní skupině může zvýšit adsorpci PAL na povrchy s polárním charakterem, snížit biologickou rozložitelnost, vést k volnějšímu sbalení molekul PAL na rozhraní;
- jednotky polyoxypropylenu zvyšují hydrofobní povahu PAL, adsorpci na povrchy s polárním charakterem a rozpustnost v organických rozpouštědlech;
- jednotky polyoxyetyleny snižují hydrofobní charakter PAL [15].

Povrchově aktivní látky jsou významné především z hlediska jejich schopnosti adsorpce na mezifázových rozhraních a agregace v roztoku, kdy dochází ke vzniku složitějších struktur,

jako jsou micely a dvojvrstvy. Adsorpce látky na rozhraní a tvorba micel představují zásadní roli při smáčení, dispergaci, pění, rozpustnosti a mnoha dalších jevech. Orientace a sbalení PAL na rozhraní určuje, zda bude rozhraní hydrofilnější nebo hydrofobnější. K agregaci dochází za účelem minimalizace kontaktu mezi uhlovodíkovým řetězcem a vodným prostředím. Nastává při dosažení kritické micelární koncentrace (CMC). Je to nejvyšší možná koncentrace, při níž je PAL v roztoku převážně v unimolekulové formě. Pro různé PAL kolísá v rozmezí  $10^{-5}$  až  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Při CMC se v důsledku vzniku micel mění mnohé fyzikální a chemické vlastnosti. Ke změně vlastností dochází spíše v úzkém koncentračním rozmezí než v přesném bodě. Stanovení hodnoty CMC lze provést pomocí různých fyzikálních vlastností, nejčastěji se jedná o elektrickou vodivost, povrchové napětí, rozptyl světla. Nad CMC se tvoří micely s poměrně úzkou distribucí velikosti a přibližně sférického tvaru. Schopnost tvořit micely se obvykle vyskytuje u molekul se sedmi a více atomy uhlíku a vhodnou hydrofilní skupinou. Distribuce hydrofilních skupin podél molekuly PAL snižuje agregační potenciál [15, 16, 18, 19].

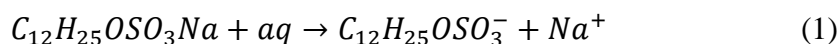
### 2.2.1 Neionogenní povrchově aktivní látky

Neionogenní povrchově aktivní látky jsou amfifilní sloučeniny, jejichž lyofilní část nedisociuje na ionty – nemá náboj. Jedná se o nejrozmanitější skupinu PAL co se týče vlastností a struktury. Hlavní skupinu neionogenních tenzidů tvoří alkoholy, polyethery, estery, případně jejich kombinace. Jsou kompatibilní se všemi ostatními typy PAL. Jsou rozpustné ve vodě a organických rozpouštědlech. Nemají žádné elektrické účinky, což se projevuje například tím, že nepřinášejí silnou adsorpci na nabitě povrchy [15, 16].

### 2.2.2 Ionogenní povrchově aktivní látky

#### Aniontové povrchově aktivní látky

Aniontové povrchově aktivní látky jsou amfifilní látky obsahující aniontovou skupinu připojenou k dlouhému uhlovodíkovému řetězci. Charakteristické vlastnosti aniontových PAL jsou dispergační schopnost, vysoká pěnovost, citlivost na tvrdost vody, denaturace bílkovin. Jejich disociací ve vodě dochází ke tvorbě povrchově aktivních aniontů a hydratovaných kationtů. Příklad je uveden v rovnici 1 [16].



Aniontové PAL jsou nejpoužívanějšími typy povrchově aktivních látek. Používají se prakticky ve všech typech detergentů. Pro optimální detergentní účinek je hydrofobní skupinou lineární uhlovodíkový řetězec v rozmezí C12–C16 a hydrofilní skupina by měla být na jednom konci řetězce. Hydrofilní skupinu mohou představovat karboxyláty, sulfonáty, sulfáty, fosfáty. Nejčastěji používanými kationty jsou sodík, draslík, amonium, vápník. Podstatnou část aniontových povrchově aktivních látek zaujímají alkybenzensulfonáty a další sulfonáty na bázi alkylarenů. Lineární alkybenzensulfonáty patří mezi nejobjemnější a nejúčinnější aniontové PAL [16, 20].

#### Kationtové povrchově aktivní látky

Kationtová povrchově aktivní látka je charakterizována schopností svých molekul disociovat v roztoku za vzniku aniontu a povrchově aktivního kationtu. Jsou založeny především na atomu dusíku, který nese kladný náboj. Další typy jsou pak na bázi fosforu a síry. V nejvyšší míře jsou

vyráběny kvartérní amoniové produkty. Využívají se především díky svým germicidním, hydrofobizačním a antistatickým účinkům. Mezi jejich aplikace patří: baktericidy, fungicidy, herbicidy, aviváže, vlasové kondicionéry, antistatika, flotační činidla, látky podporující adhezi. Některé se využívají také jako výchozí suroviny pro další syntézu PAL [16, 20].

### **Amfoterní povrchově aktivní látky**

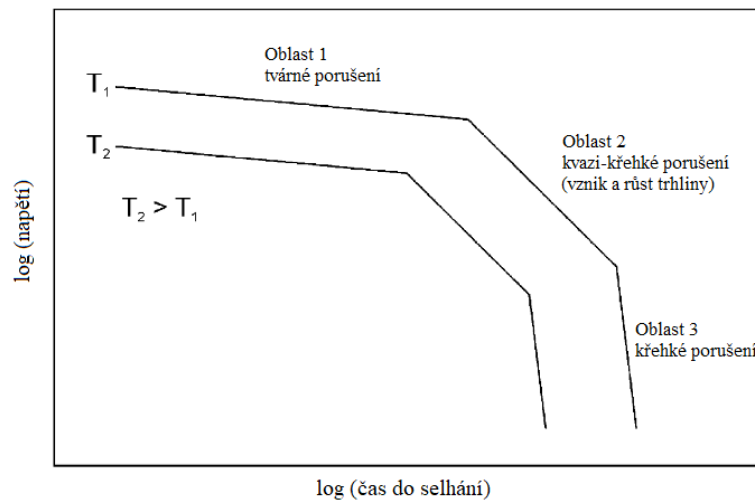
Amfoterní povrchově aktivní látky jsou amfifilní sloučeniny, jejichž funkční skupina je schopna nést jak aniontové, tak kationtové náboje. Tyto látky vykazují amfoterní vlastnosti v závislosti na pH – při vysokých hodnotách pH vykazují vlastnosti aniontových látek a při nízkých hodnotách pH vlastnosti kationtových látek. V blízkosti izoelektrických bodů existují jako zwitteriontové látky – celkový náboj je nulový. Jsou kompatibilní se všemi ostatními typy PAL. Jsou méně dráždivé pro pokožku. Možná je adsorpce jak na negativně nabitě, tak na pozitivně nabitě povrchy. Často jsou nerozpustné ve většině organických rozpouštědel. Využívají se dvě hlavní skupiny látek: N-alkyl aminokyseliny a N-acyl aminokyseliny [15, 16].

### **2.3 Porušování polymerních materiálů**

Nejčastější příčiny porušení polymerních materiálů představují ESC a SCG. Zaujímají asi 15 % ze všech mechanismů porušování polymerních materiálů. Pomalý růst trhliny a zejména ESC jsou velmi častými jevy při poškození široké škály aplikací HDPE. Rozdíl mezi těmito dvěma souvisejícími jevy poškození spočívá v možném vlivu příslušného prostředí. V případě, že okolní prostředí neovlivňuje mechanismus selhání materiálu, jedná se o SCG, tedy pomalý růst trhliny. Pokud prostředí významným způsobem ovlivňuje průběh porušení materiálu, je pak takový mechanismus označován jako ESC. K jejich vzniku obvykle dochází v místě koncentrace napětí v materiálu v důsledku nehomogenit a defektů. Zde je iniciována trhlina, která se pod napětím dále šíří. Zkušební metody tak používají vzorky s definovaným vrubem jako počátkem trhliny a s konstantním zatížením působícím kolmo. Oba tyto způsoby selhání budou blíže představeny v kapitolách **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** [21].

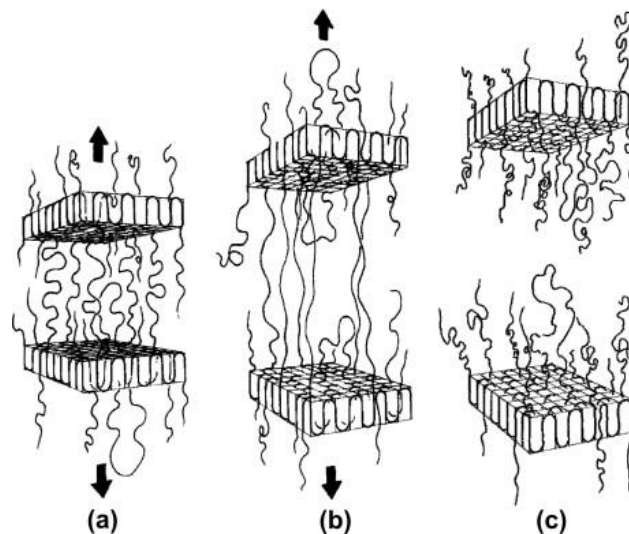
Časově závislý lom lze pozorovat u mnoha materiálů, které jsou vystaveny stálému zatížení. Často jsou těmito materiály právě polymery, protože jejich mechanické vlastnosti jsou obecně časově závislé. Růst trhliny v závislosti na čase probíhá postupným posunem čela trhliny  $\delta$  (CTOD, angl. crack tip opening displacement). Okamžitě po zatížení dochází ke strmému nárůstu  $\delta$  v důsledku počáteční tvorby křejzů v kořeni vrubu a plastické deformace v přilehlé zóně materiálu. Tvorba křejzů představuje mechanismus selhání typický pro zapletené oblasti polymerních materiálů. Křejzy obvykle předcházejí kořen trhliny a řídí jeho posun. Mohou dosahovat šířky několika mikrometrů a skládají se ze sítě fibril a puklin rozprostírajících se po celé deformované oblasti. V důsledku pokračujících křejzů se CTOD dále konstantní rychlostí  $\delta'$  zvyšuje, do doby než se křejzy začínají porušovat a vytváří se rostoucí trhlina. Jak trhlina roste, nastává zrychlení CTOD vlivem zvýšené intenzity napětí. Rozsah  $\delta'$  je považován za měřítko pomalého růstu trhliny, který je spojen s křehkým selháním. Když je již celkové porušení nevyhnutelné, dochází k výraznému zvýšení  $\delta'$ , což je připisované přechodu na tvárné chování. To vede ke zvětšení plastické zóny ve středu lomové plochy. Oba mechanismy selhání – křehká i tvárná deformace – se vyskytují společně [21–23].

Při nízkém zatížení vede šíření trhliny ke křehkému lomu, zatímco při vysokých zatíženích převládá rychlejší tvárná deformace. Polymer, u kterého došlo k selhání křehkým lomem, vykazuje plochu s málo deformovaným materiálem. V případě tvárného lomu materiál prochází fází deformačního zpevnění. Materiály PE obvykle vykazují tři oblasti porušení (obr. 7). V první oblasti způsobí vysoké napětí velké deformace a tvárné porušení. Když je napětí sníženo, dochází k přechodu do oblasti 2, kde nastává křehká porucha způsobená pomalým růstem trhlín a při ještě nižším napětí dochází k chemické degradaci; z těchto přechodů se pak určuje životnost materiálů. Vznik a růst trhliny (oblast 2) jsou nejdůležitějším mechanismem dlouhodobého selhání [7, 21, 24].



**Obr. 7:** Přechod tvárné-křehké porušení [24]

Na obr. 8 je schematicky znázorněn mechanismus křehkého lomu. V první fázi se materiál pod nízkým napětím začíná natahovat (deformují se spojovací molekuly), tyto se v další fázi začnou uvolňovat a v konečné fázi dochází buď k jejich porušení, nebo uvolnění z lamel a následně k lomu polymeru [7].



**Obr. 8:** Fáze křehkého lomu: (a) odtahování lamel, (b) natažení spojovacích molekul, (c) porušení spojovacích molekul [7]

### 2.3.1 Pomalý růst trhliny

Pomalý růst trhliny nastává po dlouhodobém vystavení napětím nižším než je mez kluzu materiálu. Jedná se o víceetapový proces s následujícím mechanismem: v důsledku koncentrace napětí u kořene trhliny (např. praskliny, vrub, nečistoty) dochází ke tvorbě plastických zón, které se vyznačují vlastnostmi křejzů. Vytvářejí se mikroductiny, které začínají růst, shlukovat se a formovat fibrily (fibrily se protahují ve stejném směru jakým působí zatížení). Růst křejzů je způsobem vtažením sousedního nezatíženého materiálu do procesní zóny a rozpletením spojovacích molekul (angl. tie-molecules) mezi lamelami. Také lokální kríповé procesy mohou ovlivnit tvorbu a šíření křejzů. Jakmile dojde k prvnímu porušení fibril, nastává iniciace růstu trhliny. Proces SCG je řízen především rozplétáním spojovacích molekul a do určité míry porušením kovalentních vazeb. Po prvním rozšíření trhliny začíná trhlina opět růst dalším formováním a rozpadem zón fibril před čelem trhliny a trhlina se šíří tímto postupným mechanismem. Schematické znázornění je zobrazeno na obr. 9 [11, 25].

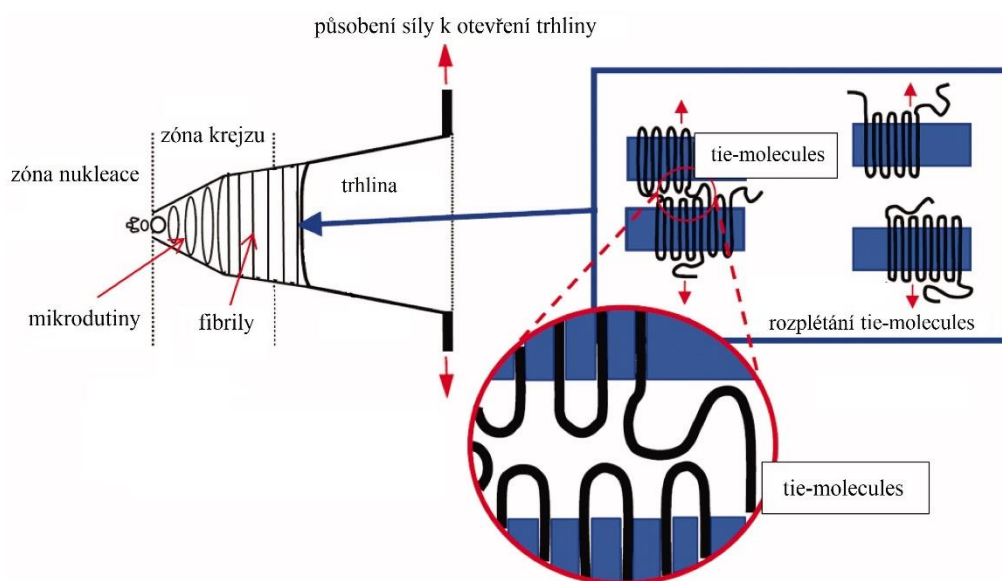
Rychlost pomalého růstu trhliny ( $da/dt$ ) je přibližně stejná jako rychlost posunu čela trhliny na povrchu vzorku:

$$\frac{d(COD)}{dt} \cong \frac{da}{dt} \quad (2)$$

Šíření SCG lze popsat následující rovnicí 3:

$$\frac{da}{dt} = A(K_I)^m, \quad (3)$$

kde  $A$  a  $m$  jsou materiálové parametry,  $K_I$  je faktor intenzity napětí [11].



Obr. 9: Schématické znázornění mechanismu SCG [26]

Pokud je materiál pod napětím vystaven prudkému nárazu, může se trhlina šířit i vysokou rychlostí. Tento jev se označuje jako rychlé šíření trhliny (RCP). Výskyt tohoto typu šíření trhliny je poměrně ojedinělou záležitostí, ale jeho následky mohou být katastrofické. Základní faktory ovlivňující vyvolání RCP jsou povaha nárazu, který jej iniciuje, zatížení, teplota a samotný materiál [27].

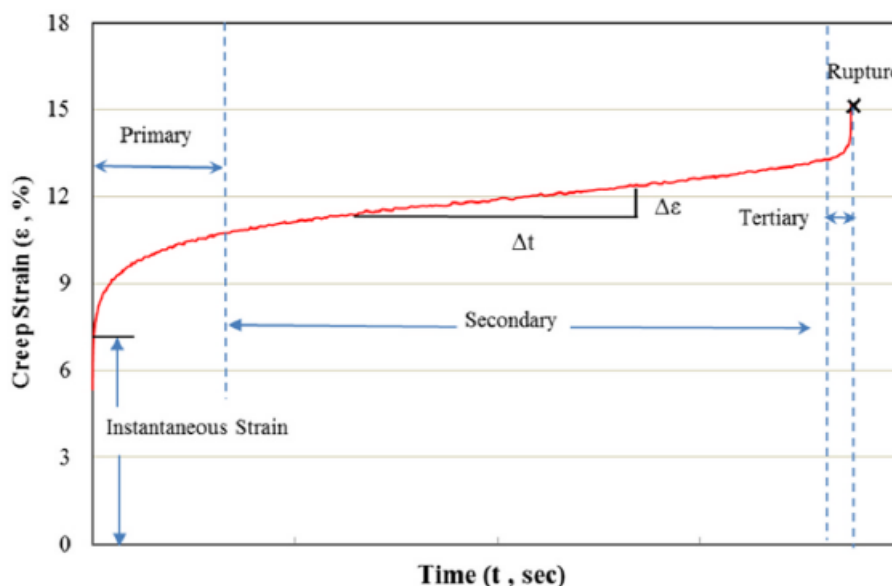


### 2.3.2 Kríповá deformace

Krípová deformace představuje chování závislé na čase při konstantním zatížení. Ve výsledku dochází k přeskupení molekul, jejíž míra se odvíjí od typu materiálu, velikosti napětí, teploty a času. Polymerní materiály jsou často vystaveny statickému zatížení nebo podmínkám prostředí, které mohou způsobit krípovou deformaci a následné porušení. Krípová deformace nastává při napětích mnohem nižších než je mezní pevnost v tahu, je tedy důležité toto hledisko zohlednit při určení nosnosti polymerních výrobků. U semikrystalických polymerů při teplotách značně nad teplotou skelného přechodu a aplikovaném napětí pod mezní pevnosti materiálu je krípové chování řízeno deformací amorfnní fáze. Při vyšších teplotách je tedy při vnějším zatížení počáteční odezvou materiálu deformace amorfnní fáze a krystalická fáze významně nepřispívá k deformaci krípem. Naopak je tomu při vysokém napětí, kdy je kríp řízen deformací krystalické fáze [2].

Křivku krípové deformace (obr. 10) lze pro semikrystalické polymery rozdělit do tří oblastí:

- primární kríp – představuje první fázi, kdy dochází k přeskupení molekul v amorfnní fázi, prodloužení je reverzibilní;
- sekundární kríp – představuje druhou fázi, kdy molekulární řetězce klouzají po sobě, prodloužení je nevratné (ustálený kríp), rychlost krípu se ale mírně zvyšuje;
- terciární kríp – v poslední oblasti se molekulární řetězce začínají porušovat, čímž se zvyšuje lokální napětí a urychluje se proces krípu [2].



Obr. 10: Křivka krípové deformace [2]

### 2.4 Porušování mechanickým napětím s vlivem agresivního prostředí

Porušování mechanickým napětím s vlivem agresivního prostředí probíhá bez jakékoli chemické změny materiálu, jedná se čistě o fyzikální proces. Příkladem agresivního prostředí pro PE mohou být alkoholy, detergenty, silikonové oleje. Obecně se předpokládá, že aktivní prostředí vystupuje jako činidlo vedoucí k snazšímu rozplétání řetězců. Pokud je polymerní materiál vystaven mechanickému napětí v přítomnosti specifických chemických činidel, může

být jeho doba do selhání mnohem kratší, než v případě kdy materiál není v kontaktu s tímto prostředím, jak je ukázáno v kapitole 2.4.2 [7, 28].

Koncept mechanismu růstu trhlin CTOD lze aplikovat též na ESC, protože mechanismus je stejný, ale tvorba krevzů a jejich selhání jsou významně ovlivněny okolním prostředím. Mechanismus ESC se odvíjí od více faktorů, jako je typ polymeru a jeho mikrostruktura, vznik krevzů, kompatibilita a rychlosti difúze chemického činidla do polymeru. Působení činidel, které způsobují ESC, je obvykle lokalizované do míst defektů, krevzů nebo kořene trhliny, tedy v blízkosti zón vystavených napětí. Činidla mohou oslabovat vazby mezi polymerními řetězci, což podporuje rozplétání řetězců. Obecně to vede k usnadnění tvorby a růstu krevzů [21, 28].

Stanovení odolnosti vůči ESC hraje významnou roli zejména v případech, kdy jsou materiály používány ke skladování a přepravě různých nebezpečných kapalin. V průmyslu se používá řada testů, které hodnotí odolnost různých polymerních materiálů vůči selhání pod napětím s vlivem prostředí (ESCR). Pro testování odolnosti HDPE materiálů vůči ESC je široce používaná metoda FNCT [28, 29].

#### 2.4.1 Vliv struktury HDPE na odolnost vůči ESC

Struktura PE je obecně tvořena z krystalických lamel a interlamelární amorfní fáze. Na odolnost vůči ESC je zaznamenán vliv interlamelárních vazeb – zejména koncept spojovacích molekul a zapletení řetězců. Předpokládá se, že křehký lom PE je způsoben rozpletením spojovacích molekul. Počet a typ těchto interlamelárních vazeb hraje důležitou roli pro ESCR PE. Napětí křehkého lomu ( $\sigma_F$ ) je součtem napětí přenášených oběma typy vazeb:

$$\sigma_F = \frac{1}{C} (f_T \cdot \sigma_T + (1 - f_T) \sigma_{VW}), \quad (4)$$

kde  $\sigma_T$  je ideální napětí pro spojovací molekuly,  $\sigma_{VW}$  je ideální napětí pro van der Waalsovy vazby,  $f_T$  je zlomek interlamelární oblasti pokryté spojovacími molekulami a  $C$  je koncentrace napětí [7].

#### Molekulová hmotnost a její vliv na spojovací molekuly

Následující rovnice poukazuje na význam molekulové hmotnosti při ovlivnění ESCR:

$$f_T = 4 \cdot 10^{-8} (M_w - 18000) \quad (5)$$

Rovnice zohledňuje zlomek interlamelární oblasti obsazené spojovacími molekulami ( $f_T$ ) jako funkci hmotnostně průměrné molekulové hmotnosti ( $M_w$ ) polymeru. Hodnota 18000 je hodnota kritické  $M_w$  pro tvorbu spojovacích molekul. Pod touto hodnotou  $M_w$  neexistují spojovací molekuly. To znamená, že se zvyšující se  $M_w$ , čímž se zároveň zvyšuje počet spojovacích molekul, se zvyšuje ESCR PE. Kromě spojovacích molekul k celkovému ESCR PE mohou přispět i další interlamelární vazby – zapleteniny [7].

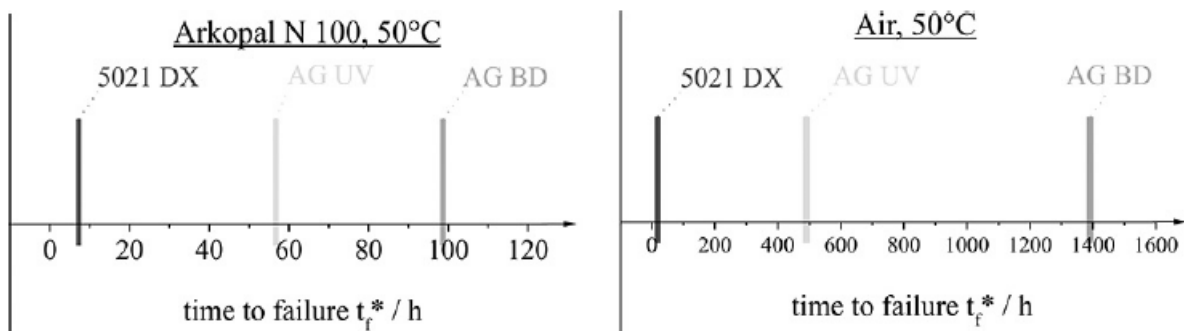
#### Krátké boční větve a vztah k zapletení a tvorbě spojovacích molekul

Krátké boční větve (SCB) podporují zapletení řetězce. Takže když se obsah SCB zvýší, rychlost SCG se sníží. Kromě počtu má na ESCR vliv také délka SCB. Odolnost vůči ESC se zvyšuje se vzrůstající délkou SCB. Předpokládá se, že důvodem je rostoucí kluzný odpor řetězce s delšími SCB větvemi. Krátké boční větve také usnadňuje tvorbu spojovacích molekul. Jejich

navýšení vede ke ztrátě krystalinity a pevnosti v tahu. U PE je žádoucí nejen vysoká odolnost proti ESC, ale také vysoká mechanická pevnost [7].

### 2.4.2 Porovnání ESC a SCG

Mechanismus SCG s aktivním vlivem prostředí poskytuje rychlejší poškození plastových materiálů. Tento vliv lze názorně vidět na obr. 11. Čas do selhání se významně liší v porovnání aktivního prostředí, jakým je Arkopal N100 (ESC), a vzduchu (čistě SCG). Čas do selhání v Arkopalu N100 je pro testované materiály přibližně 40 %, 11 % a 7 % hodnot získaných testováním na vzduchu. Aktivní prostředí má tak značný akcelerační účinek, což lze snadno vysvětlit mechanismem působení prostředí. Iniciační trhliny, vytvoření mikroskopických dutin před kořenem trhliny, růst dutin a jejich splývání, existence křežů vlivem velkého prodloužení materiálu jsou body mechanismu SCG a ESC, které jsou totožné pro oba. Pod vlivem prostředí je materiál lokálně plastifikován. Zvyšuje se molekulární mobilita a polymerní řetězce se částečně rozplétají. Prostor vystupuje jako lubrikant a polymerní řetězce klouzají v důsledku interakcí s fibrilami v kořeni trhliny. Výsledné šíření trhlin je vlivem prostředí rychlejší a zkracuje se doba do selhání [8].



**Obr. 11:** Časy do lomu vzorků HDPE (5021DX, AGUV a AGBD) v prostředí Arkopalu N100 (ESC) a na vzduchu (SCG) při 50 °C; vertikální čáry označují časy do lomu jednotlivých HDPE vzorků [8]

## 2.5 Metody hodnocení odolnosti polymerních materiálů vůči ESC

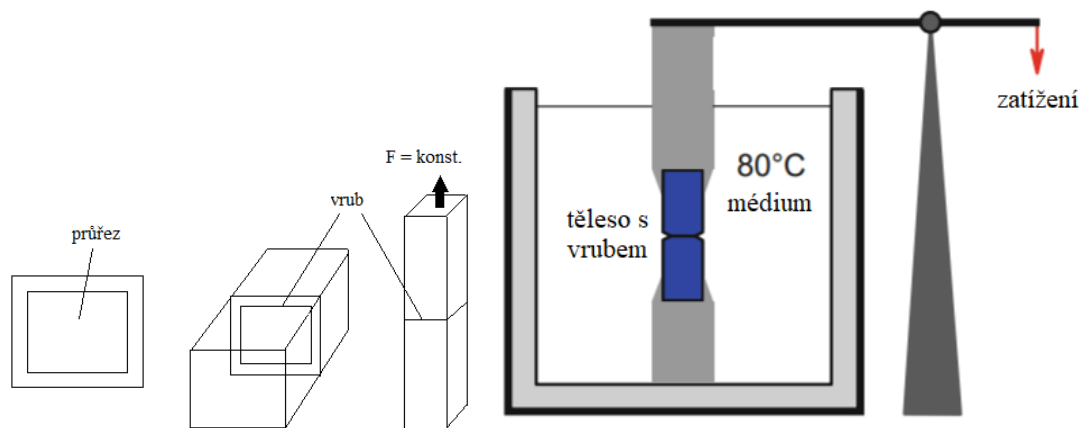
V praxi jsou používány dva hlavní testy, umožňující odhadnout životnost HDPE používaného v plastových trubkách – FNCT a Pennsylvanian Edge Notch Test (PENT). Životnost HDPE je ovlivněna velkým množstvím strukturních a morfologických parametrů – molekulová hmotnost a její distribuce, počet, typ a distribuce větví s krátkým a dlouhým řetězcem a typ a počet nenasycených vazeb. Tyto parametry lze stanovit pomocí různých metod. Molekulová hmotnost a její distribuce lze stanovit pomocí gelové permeační chromatografie. Typ a počet větví krátkých řetězců lze určit z měření spektra nukleární magnetické rezonance [11].

### 2.5.1 Full Notch Creep Test

Zkušební metoda FNCT se používá pro hodnocení ESC u HDPE, např. pro kontejnerové a potrubní aplikace. Zkušební postup, který je dán normou ISO 16770, spočívá ve stanovení odolnosti proti ESC, která je určena dobou do selhání vzorků HDPE při stálém zatížení v definovaném zkušebním prostředí. Pro hodnocení odolnosti materiálů vůči ESC je třeba volit vzorky a podmínky tak, aby vedly k takovým křehkým lomovým povrchům, které naznačují, že mechanismus šířících se křežů a trhlin je dominujícím procesem určujícím dobu do selhání. Rozhodujícím faktorem je počáteční napětí aplikované na vzorek. Test se provádí za stálého

zatížení vzorku, tedy za konstantní síly představující počáteční napětí vzhledem k počáteční ploše průřezu. V průběhu zkoušky postupující trhlina snižuje efektivní zbytkovou plochu průřezu. To vede ke zvýšení efektivního napětí, které v určitém bodě překračuje prahovou hodnotu pro celkové tvárné chování. Proto jsou poslední fáze testu vždy tvárné [29].

Vzorky pro FNCT (obr. 12) jsou opatřeny definovaným obvodovým vrubem, který slouží jako místo pro iniciaci trhlin. To také snižuje celkovou dobu trvání testu. Rozměry zkušebních těles se odvíjí od typu testovaného materiálu a podmínek zkoušky. Test se provádí v povrchově aktivním prostředí (standardně v 2% roztoku tenzidů), aby se urychlil postup zkoušky. Běžně používanými tenzidy jsou různé typy nonylfenylpolyetylen glykolů, lišící se počtem etylenoxidových skupin [29, 30].

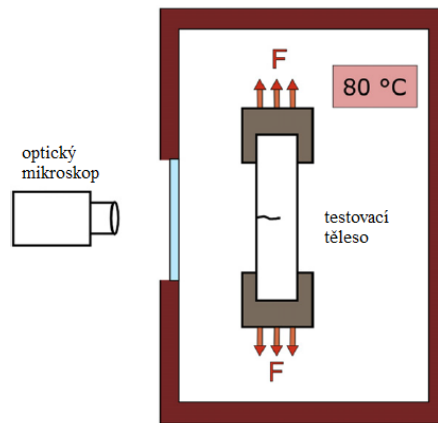


**Obr. 12:** Geometrie vzorku při FNCT (vlevo) a schéma testovací stanice (vpravo) [21, 25]

Za měřítko odolnosti proti ESC je považována stanovená doba do selhání, získaná za předem definovaných podmínek (geometrie vzorku, mechanické namáhání, teplota a testovaná kapalina). Standardní zkušební postup vyžaduje po testu optickou kontrolu povrchu lomu a mikroskopické měření hloubky vrubu [29].

### 2.5.2 Pennsylvanian Edge Notch Test

Metoda PENT slouží k testování odolnosti proti pomalému růstu trhliny; vede k vytvoření křehkého lomu, který odpovídá mechanismu selhání v potrubních systémech po dlouhodobém provozu díky SCG. Typicky se používá vzorek s vrubem na jedné hraně. Umožňuje analyzovat kinetiku SCG v PE materiálech a umožňuje odhad některých parametrů charakterizujících odolnost materiálu vůči konečnému selhání – čas do iniciace trhliny ( $t_i$ ), rychlost SCG ( $da/dt$ ) a čas do selhání ( $t_f$ ). Rychlost SCG lze zjistit ze závislosti posunu čela trhliny (CTOD) na čase. Posun čela trhliny lze měřit optickým mikroskopem na volném povrchu vzorku. Kinetika procesu je pozorována při konstantním napětí a teplotě. Při konkrétní zkušební teplotě je nutné pro zajištění křehkého lomu způsobeného pomalým růstem trhlin zvolit takovou hodnotu napětí, která je menší než polovina meze kluzu. Schéma testovací stanice je uvedeno na obr. 13 [11].



**Obr. 13:** Schéma testovací stanice PENT [11]

### 2.5.3 Další používané metody ke stanovení ESCR

Strain Hardening Test (SHT) je založen na principu tahové zkoušky. Probíhá při konstantní teplotě a s konstantní rychlostí deformace, standardně při 80 °C a 20 mm/min. Jako měřítko odolnosti proti praskání vlivem napětím slouží sklon v oblasti deformačního zpevnění. Zkouška se provádí pomocí zkušebního stroje, který je vybaven teplotní komorou a systémem pro měření deformace [25].

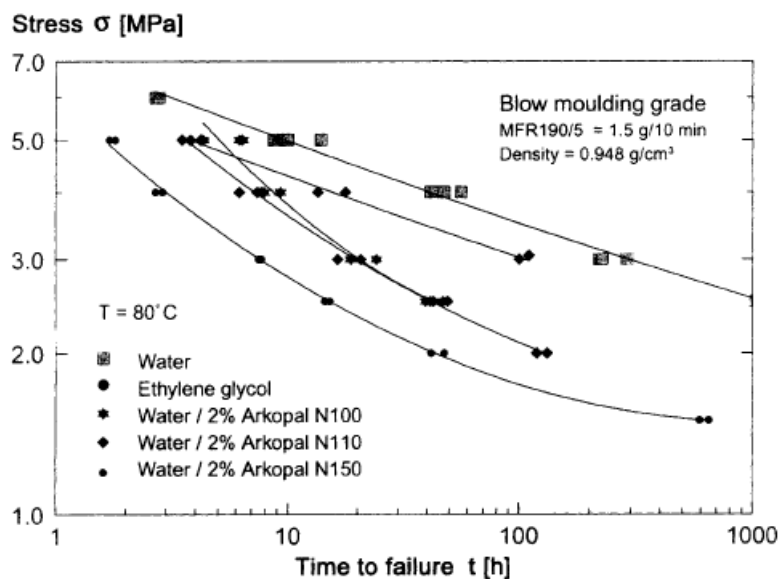
Vedle SHT lze využít zkušební metodu s názvem Cracked Round Bar Test (CRB). Při CRB je testována po obvodu vrubovaná kruhová tyč. Tyč je sinusově zatížena s frekvencí 10 Hz, obvykle při teplotě 23 °C. K testu se používá servohydraulické zkušební zařízení. Pro charakterizaci odolnosti proti praskání vlivem napětím slouží počet cyklů do selhání jako funkce rozsahu napětí, respektive doba do selhání [25].

## 2.6 Historie a současný stav FNCT

V této kapitole budou představeny poznatky k metodice FNCT, kterými se zabývali autoři ve svých studiích. Na průběh testu má vliv mnoho faktorů. Zmínit lze kvalitu testovacího média, testovací teplotu a napětí, umístění vrubu a samotný postup vrubování, parametry zpracování vzorku, které mohou způsobovat různá vnitřní napětí a ovlivňovat morfologii, což může mít následně vliv na různé časy selhání [30].

### 2.6.1 Vliv typu povrchově aktivních látek

M. Fleissner [31] v práci studoval kríповé chování HDPE s ohledem na různé typy prostředí. Testována byla voda, etylenglykol a roztoky různých nonylfenylpolyetylen glykolů ve vodě. Na obr. 14 jsou shrnuty výsledné časy do selhání. Čím delší je životnost při nižších úrovních napětí v čisté vodě, tím vyšší je zrychlení testu s použitím aktivního prostředí tenzidů. Testované typy nonylfenylpolyetylen glykolů se odlišují počtem etylenoxidových skupin, např. Arkopal N110 má 11 skupin. Výsledky měření ukázaly, že s vyšším počtem etylenoxidových skupin, tedy se zvyšující se MW, je dosaženo kratších časů do selhání [31].

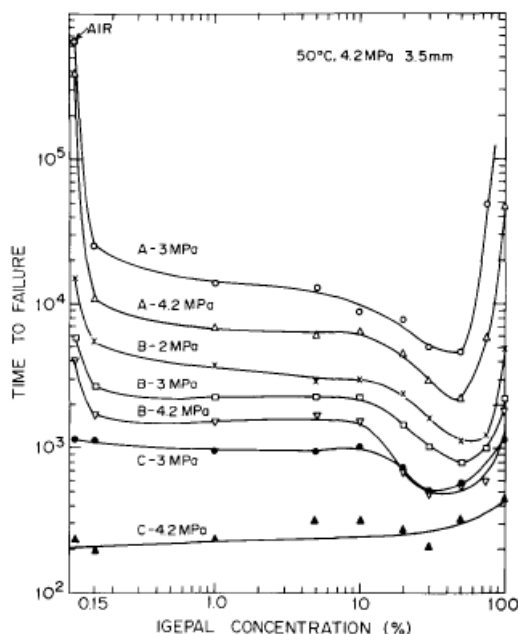


Obr. 14: Vliv různých kapalin na čas do lomu vyfukovacího typu HDPE při 80 °C [31]

### 2.6.2 Vliv koncentrace povrchově aktivních látek

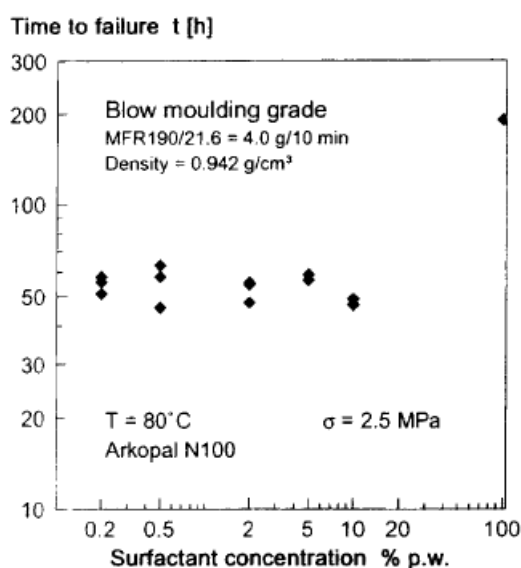
R. Qian a spol. [32] ve své práci diskutovali vliv koncentrace PAL, konkrétně Igepal CO-630, na pomalý růst trhlin. Testován byl ve třech polyetylenových kopolymerech tahovou zkouškou při 50 °C. Napětí od 2 do 4,2 MPa způsobila křehké selhání. Koncentrace Igepalu CO-630 se testovala v rozsahu od 0 do 100 % (obr. 15). Největšího účinku (zkrácení času do selhání) bylo dosaženo v rozmezí koncentrací mezi 0–0,1 %. Od 0,1 do 20 % byl další účinek výrazně menší až konstantní. Minimálního času do selhání bylo dosaženo při koncentraci 50 %. Zvýšení na 100 % vedlo k výraznému prodloužení doby selhání [32].

Základní mechanismus je v rámci studie vysvětlován následovně: po zatížení jsou u kořene vrubu tvořeny fibrily křejzu. Zejména čas do porušení fibril řídí následnou dobu do selhání. Vše je řízeno mírou rozpletení fibril. Igepal CO-630 působí jako lubrikant, aby se molekuly mohly rychleji rozplétat. Jak bylo představeno, tento lubrikační účinek se příliš nezvyšuje v oblasti koncentrací 0,1–20 %. Toto lze přiblížit na principu působení lubrikačního filmu. Film lubrikačního činidla kritické tloušťky může ve srovnání se suchým povrchem způsobit změnu koeficientu tření. Další zvýšení tloušťky má už ale relativně menší účinek. Poté, co je povrch pokryt lubrikantem, má jeho další přidání již menší účinek na koeficient tření. Prodloužení času do selhání při zvyšování koncentrace až na 100 % pravděpodobně souvisí s postupným snižováním povrchové aktivity, vlivem snižování obsahu rozpouštědla, což postupně zhoršuje schopnost sorpce na povrch a tvorbu micel [32].



**Obr. 15:** Vliv koncentrace Igepalu CO-630 na čas do selhání HDPE vzorku při 50 °C, napětí 2; 3 a 4,2 MPa a hloubce vrubu 3,5 mm [32]

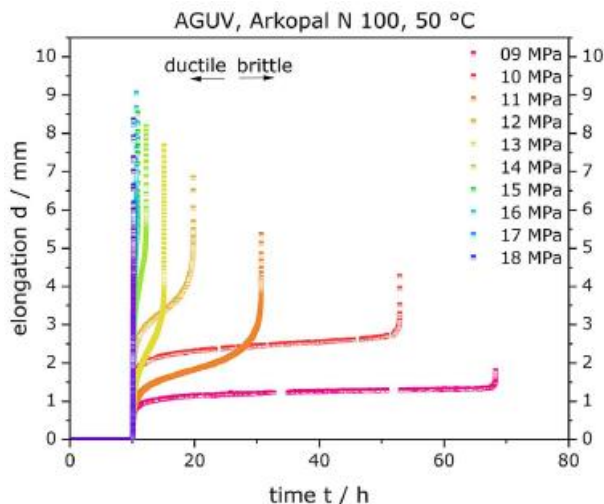
M. Fleissner [31] testoval vliv koncentrace Arkopalu N100 na výsledný čas porušení materiálu. V testovaném rozmezí koncentrací, od 0,2 % do 10 %, se čas do selhání výrazně nelišil jak ukazuje grafické vyhodnocení na obr. 16. Bylo dosaženo téhož výsledku v podobě konstantního průběhu v uváděném rozsahu koncentrací jako ve studii [32]. Testován byl jiný typ tenzidu, avšak též z řady nonylfenylpolyetylglykolů. Změna koncentrace v tomto rozsahu by tedy nepřinesla urychlující efekt pro testování. Tuto skutečnost vysvětlují následovně. Koncentrace PAL molekulárně dispergované ve vodě je velmi nízká. Nad CMC se již tvoří reverzibilní agregáty koloidních rozměrů (micely). Koncentrace PAL ve vodě je proto konstantní a nezávislá na nominální koncentraci. Aby došlo k plastifikaci musí povrchově aktivní látka difundovat do porézní zóny krevžů, což je možné pouze na začátku přes vodnou fázi [31].



**Obr. 16:** Vliv koncentrace Arkopalu N110 na čas do lomu vzorku HDPE při 80 °C, napětí 2,5 MPa [31]

### 2.6.3 Vliv testovacího napětí

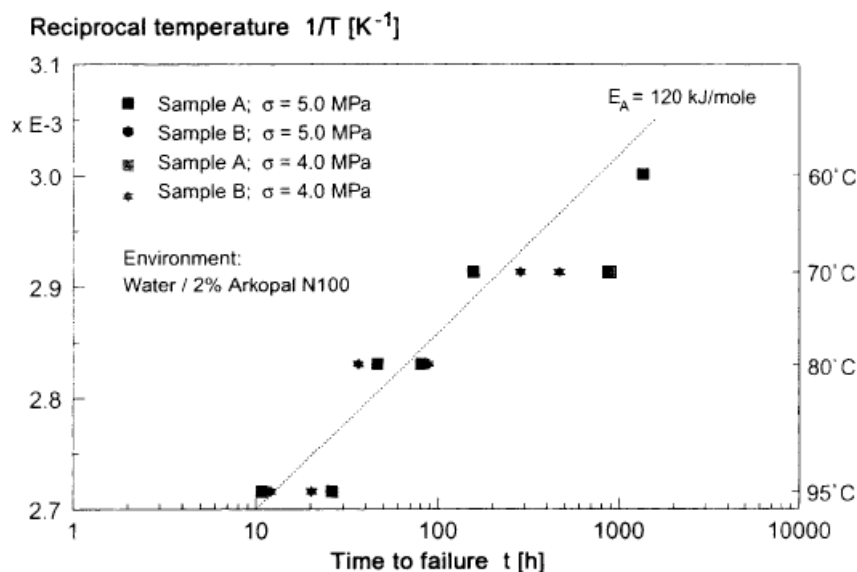
Časově závislé křivky prodloužení mohou poskytovat cenné informace o postupujícím poškození. M. Schilling a spol. [21] se zabývali vlivem napětí na čas selhání materiálu a také celkové protažení. Měření ukázala (obr. 17), že vyšší hodnoty napětí vedou ke kratším časům do lomu a dochází k většímu prodloužení. Taková míra maximálního prodloužení je již ukazatelem přechodu z křehkého na tvárné chování, což se projevuje protáhlými (převážně centrálními) plastickými zónami ligamentu [21].



**Obr. 17:** Časová závislost prodloužení HDPE po expozici Arkopalu N100 při 50 °C na testovacím napětí (9–18 MPa) [21]

### 2.6.4 Vliv testovací teploty

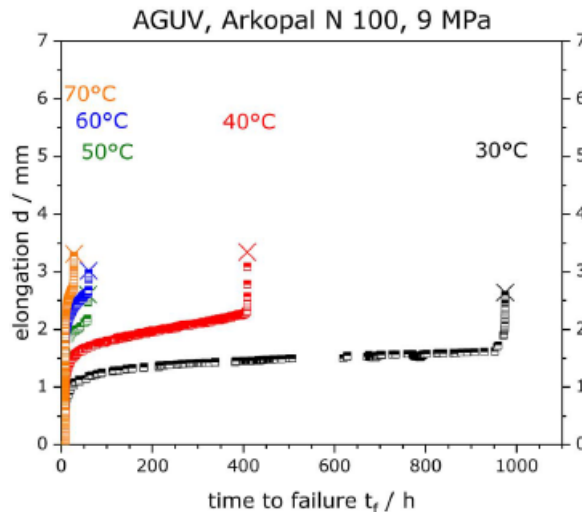
Se zvýšením teploty dochází ke zvýšení mobility polymerních řetězců a tání menších krystalitů, asi od 60 °C, což ulehčuje difúzi polymerních řetězců. Tento efekt byl zkoumán v rámci studie [31]. Výsledky práce (obr. 18) potvrdily, že v měřeném rozsahu 60–95 °C bylo zaznamenáno výrazné urychlení selhání materiálu [31].



**Obr. 18:** Vliv teploty na čas do lomu dvou vzorků HDPE vystavených Arkopalu N100 při napětí 4 a 5 MPa [31]

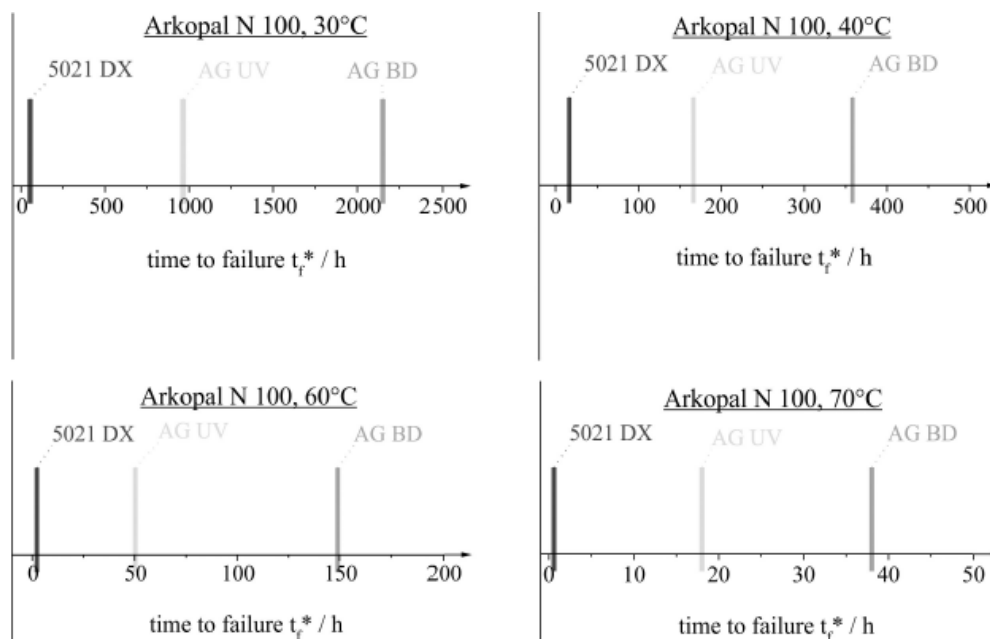


M. Schilling a spol. [21] se kromě měření FNCT se změnou napětí zabývali vyhodnocením vlivu teploty. Časově závislé křivky prodloužení těchto měření (obr. 19) ukazují, že zvyšující se teplota má za následek kratší časy testování. Při vyšších teplotách již dochází k tvárné deformaci, protože se zvyšuje molekulární mobilita polymerní matrice a usnadňuje se tak rozplétání [21].



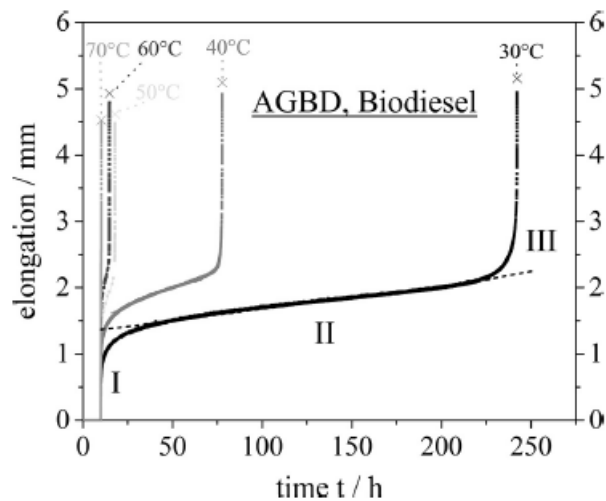
**Obr. 19:** Časová závislost prodloužení HDPE po expozici Arkopalu N100 při napětí 9 MPa na testovací teplotě (30–70 °C) [21]

M. Schilling a spol. ve své studii [8] testovali různé vyfukované materiály HDPE s ohledem na vliv teploty. Pro tuto studii byly vybrány tři typy HDPE s unimodálním rozdělením MW (označení – 5021DX, AGUV, AGBD). K testu byl použitý Arkopal N100 a bionafta a nafta, zástupci reálných médií. Měření závislosti na teplotě (obr. 20) ukázalo, že se zvyšující se teplotou se čas do selhání významně snižuje. Větší množství tepelné energie vede k vyšší mobilitě polymerního řetězce a trhliny se šíří rychleji, což vede k dřívějšímu selhání [8].



**Obr. 20:** Vliv teploty na čas do lomu pro HDPE vzorky vystavené Arkopalu N100; vertikální čáry označují časy do lomu jednotlivých HDPE vzorků [8]

Pro každé měření byla též zaznamenána křivka prodloužení (obr. 21), kterou lze rozdělit na tři oblasti v souvislosti s kríčovým chováním. V první oblasti, hned po aplikaci zátěže, nastává velké prodloužení vlivem orientace polymerních řetězců. Druhá oblast je charakteristická neustálým růstem trhliny, prodloužení je s časem lineární. Třetí oblast začíná, když je selhání již nevyhnutelné a prodloužení se opět výrazně zvýší [8].

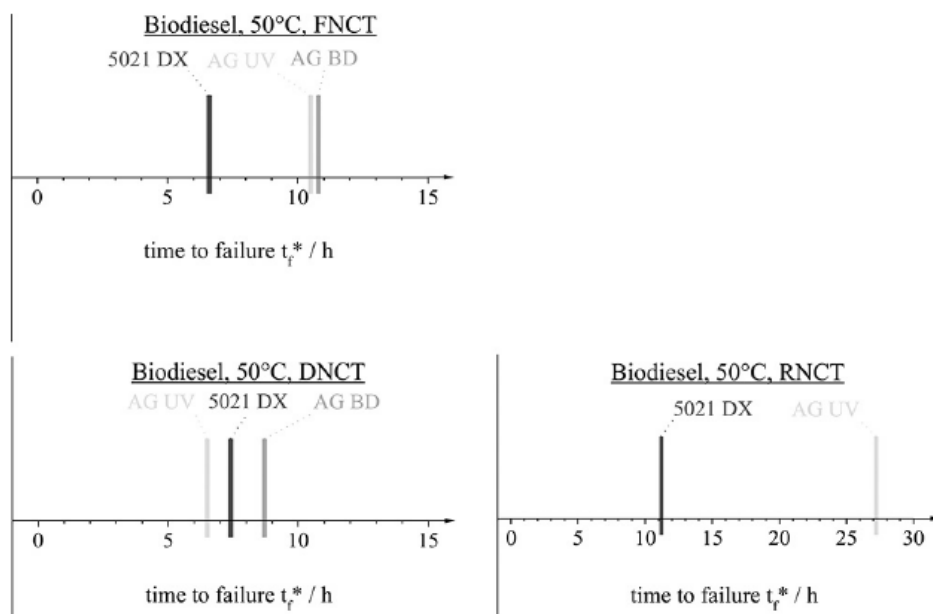


**Obr. 21:** Křivka prodloužení HDPE v závislosti na teplotě s vyznačenými oblastmi kríčového chování při testu v prostředí bionafty [8]

### 2.6.5 Vliv geometrie vrubu tělesa

Vrubování je důležitým parametrem, protože hloubka vrubu řídí efektivní napětí, které je dané aplikovanou silou a velikostí ligamentu. Proto je nezbytné oblast ligamentu po testování vyhodnotit pomocí optického mikroskopu. S efektivní oblastí ligamentu lze vypočítat skutečné napětí působící na vzorek. Vrub se vytváří žiletkou, která konstantní rychlostí prostupuje do vzorku. Je třeba volit takovou rychlost vrubování, aby nedocházelo k poškození špičky vrubu a k ovlivnění životnosti materiálu. Při příliš vysokých rychlostech dochází k prodloužení doby selhání [11, 30].

M. Schilling a spol. [8] dále testovali vliv geometrie vzorku/vrubu. Vedle obvyklé geometrie vzorku (FNCT) byla zkoumána použitelnost dalších geometrií k posouzení možnosti zkrácení doby testování. Zvolen byl dvojitý vrub na opačných stranách vzorku (DNCT). Byla upravena hloubka vrubu, aby se získal vzorek se stejnou zbytkovou plochou průřezu. Třetím testovaným typem byla geometrie válcového vzorku (RNCT). Z vyhodnocení (obr. 22) je patrné zkrácení doby testování pro geometrii s dvojitým vrubem. Naopak geometrie válcového vzorku přinesla zvýšení doby do selhání, a proto není alternativou k urychlení postupu FNCT [8].

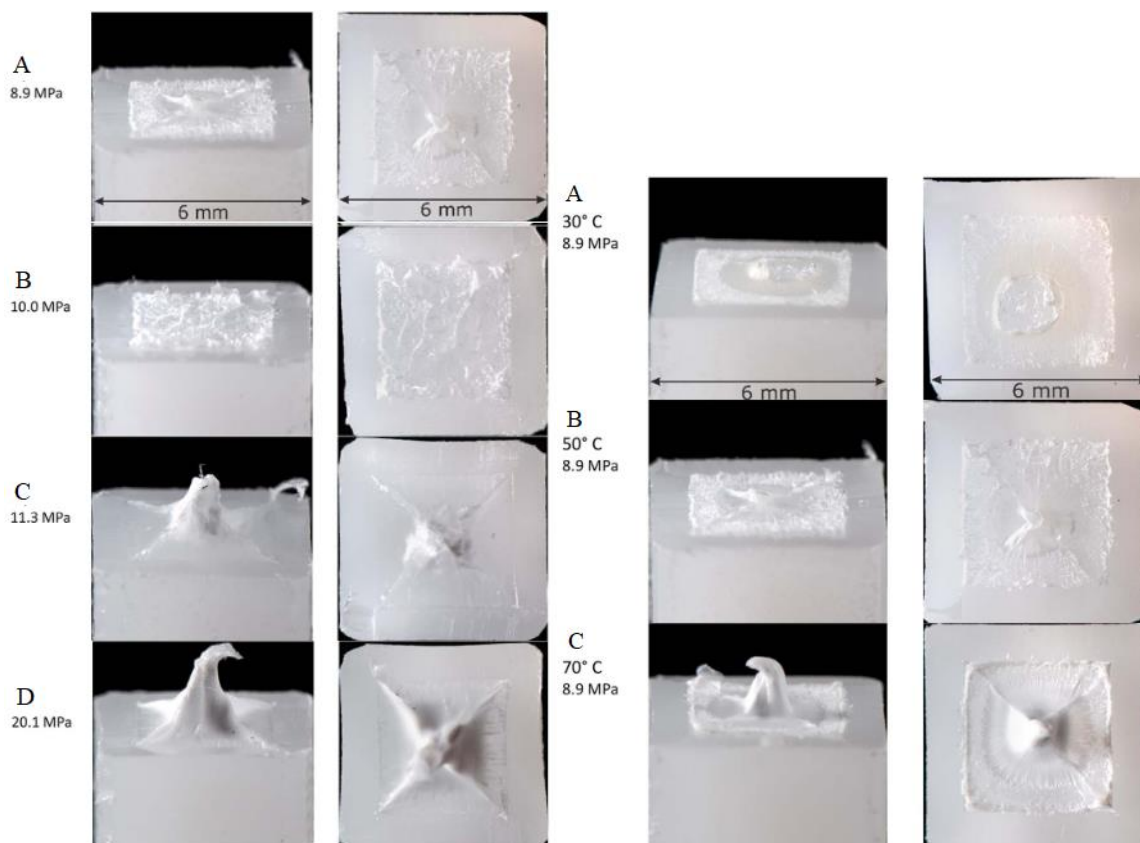


**Obr. 22:** Vliv geometrie vzorku/vrubu na čas do lomu pro HDPE vzorky v prostředí bionafty při 50 °C; vertikální čáry označují časy do lomu jednotlivých HDPE vzorků [8]

### 2.6.6 Analýza lomových ploch

Pro SCG i ESC je charakteristický výskyt křehkého lomu. Se zvyšujícím se zatížením se zvyšuje tendence k tvárnému chování při lomu. Podobně je tomu i při zvýšení teploty, což vede ke tvorbě ligamentů s vyšší centrální plastickou zónou. Mikroskopická analýza příslušných lomových ploch umožňuje rozlišení křehkého/tvárného chování, dle znaků jako celková drsnost povrchu nebo rozsah tvorby centrální plastické zóny – prodloužených vazů. V důsledku zmenšování zbytkové průřezové plochy během testu FNCT jsou konečné fáze vždy tvárné kvůli vysokému namáhání. Proto je ve většině případů vytvořen charakteristický centrální vaz. Výška a velikost jejich plochy mohou být měřítkem tvárného chování. Vnější okraj centrálního vazů napovídá, kdy počáteční křehké šíření trhliny přechází na tvárnou deformaci [21].

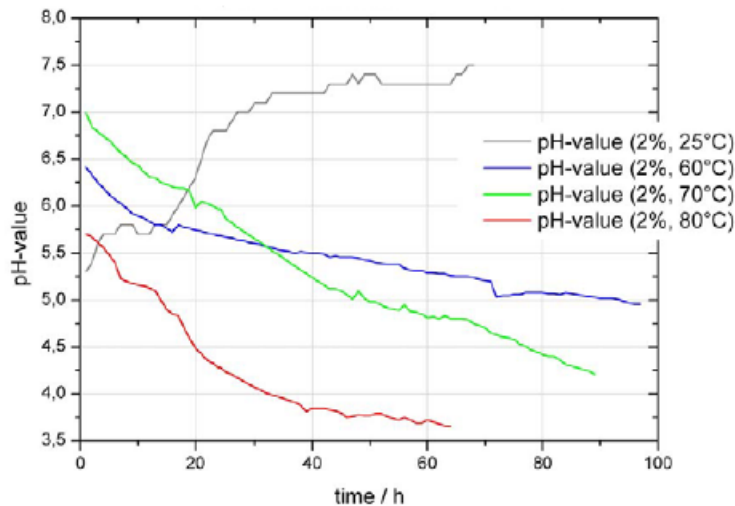
M. Schilling a spol. [21] se zabývali mikroskopickou analýzou lomových ploch HDPE s ohledem na hodnocení křehké vs. tvárné selhání. Diskutován byl vliv napětí a teploty. Test byl proveden v Arkopalu N100 při 50 °C. Na snímcích (obr. 23) jsou se zvyšujícím se namáháním patrné změny drsnosti povrchu i vývoj centrálního vazů. Lomové plochy s nižšími vrcholy vazů a s menší drsností povrchu naznačují křehké selhání (A, B). Přechod z křehkého chování na tvárné lze vidět mezi snímkem (B) a (C), kdy vyšší vrchol vazů naznačuje tvárné chování (C, D). Stejný vliv má také teplota (30, 50 a 70 °C) [21].



**Obr. 23:** Snímky (první řada boční pohled a druhá řada horní pohled) lomových ploch vzorků HDPE v závislosti na napětí (vlevo; 8,9; 10,0; 11,3 a 20,1 MPa) a teplotě (vpravo; 30, 50 a 70 °C při napětí 8,9 MPa) [21]

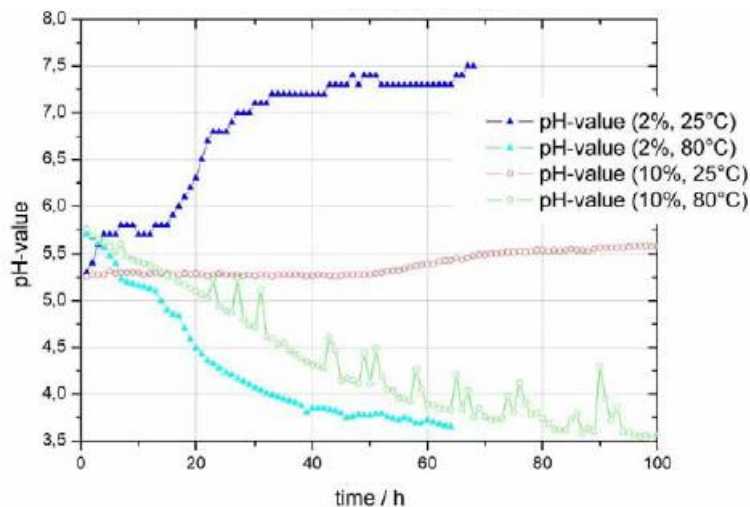
### 2.6.7 Stabilita povrchově aktivních látek

Aktivní prostředí vystupuje jako parametr vlivu, může však někdy působit jako zdroj chyb. Jako aktivní prostředí slouží především roztoky tenzidů, jejich problémem je však stabilita. Tímto problémem se zabývali T. Kratochvilla a spol. [30], kde jako parametr stability testovacího prostředí byla měřena hodnota pH. Jako testovací prostředí vystupoval Arkopal N100, u kterého dochází k oxidaci kyslíkem okolního vzduchu. Oxidace probíhá na etylenoxidových skupinách a výsledkem je vznik kyselých skupin. Měření ukázalo, že při zvýšené teplotě dochází s časem k poklesu pH. Z grafického záznamu na obr. 24 lze vidět, že s rostoucí teplotou probíhá okyselení, tedy pokles hodnoty pH, rychleji. Při normální teplotě je trend opačný, hodnota pH se s časem zvyšuje [30].



**Obr. 24:** Změna hodnot pH s časem v závislosti na teplotě pro 2% roztok Arkopalu N100 při teplotě 25, 60, 70 a 80 °C [30]

Vedle vlivu teploty byl zkoumán také vliv koncentrace. Testován byl 2% a 10% roztok. Grafická závislost na obr. 25 ukazuje, že při vyšší koncentraci dochází k pomalejšímu okyselení. U normální teploty dokonce pozorujeme, že se u 10% roztoku téměř nezmění hodnota pH, což je pravděpodobně v důsledku zhoršení rozpustnosti kyslíku v koncentrovanějším roztoku [30].

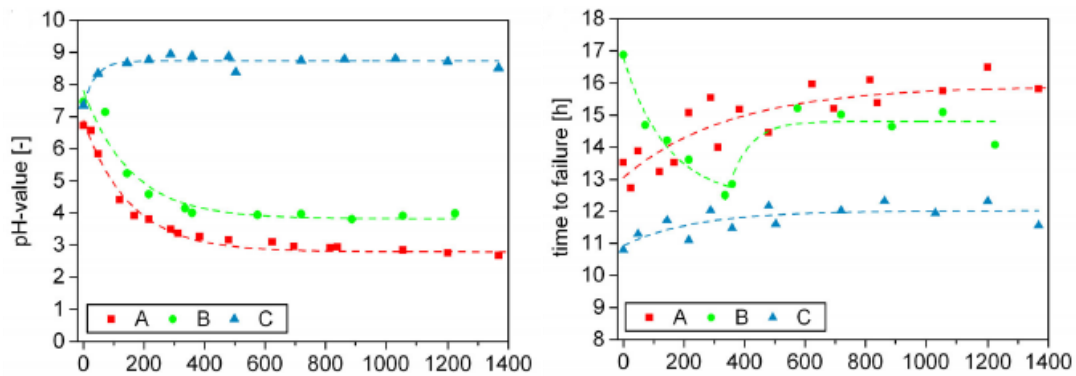


**Obr. 25:** Změna hodnot pH s časem v závislosti na koncentraci roztoku Arkopalu N100 (2 a 10%) při teplotě 25 a 80 °C [30]

Dalším faktorem ovlivňujícím kvalitu testovacího prostředí je jeho odpařování během testu. Odpařené médium je vždy doplňováno deionizovanou vodou. To může způsobovat mírné nárůsty hodnot pH [30].

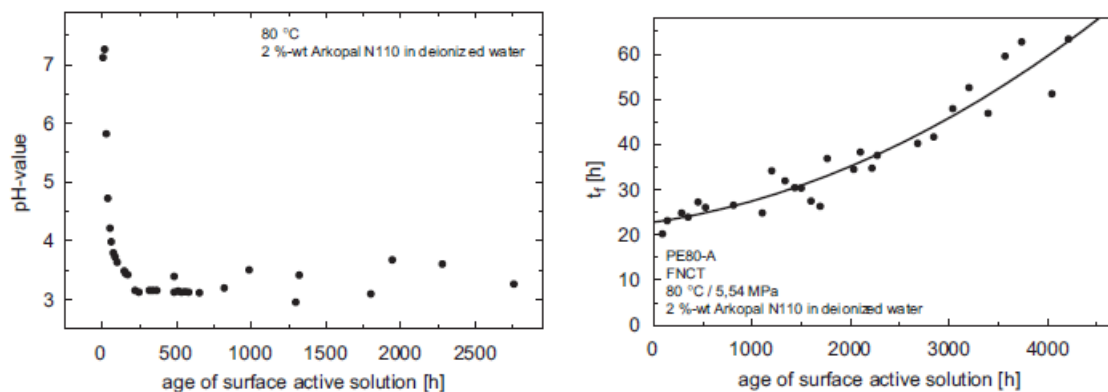
H. Zanzinger a spol. [33] studovali vliv stáří detergentů na čas do selhání (obr. 26). Stabilita detergentů byla reprezentována změnou hodnoty pH. Testovány byly tři typy detergentů: sekundární alkylsulfonát, dodecylbenzensulfonát sodný a lauramin oxid. U alkylsulfonátu došlo během měření ke snížení hodnoty pH v korelaci se zvýšením výsledných časů do selhání. U dodecylbenzensulfonátu sodného naopak vedl pokles hodnoty pH ke zkrácení časů do

selhání. U lauraminoxidu byl na počátku zaznamenán pouze mírný nárůst hodnoty pH a taktéž i času do selhání [33].



**Obr. 26:** Vliv stáří detergentu hodnocený z pH (vlevo) na čas do selhání (vpravo) vzorků HDPE; testované detergenty: A – alkylsulfonát, B – dodecylbenzensulfonát sodný, C – lauraminoxid [33]

G. Pinter a spol. [24] studovali degradaci povrchově aktivního prostředí (2% Arkopal N110 v deionizované vodě) a bylo zjištěno, že čas do selhání se s postupnou degradací roztoků neustále zvyšuje (obr. 27). Testovány byly komerčně dostupné trubkové materiály HDPE. Degradace byla sledována prostřednictvím změn pH povrchově aktivního prostředí. Hodnota pH klesla ze 7 na přibližně 3, poté se pohybovala poměrně stabilně okolo této hodnoty. Degradace je způsobena oxidací hydroxylových skupin na konci etylenoxidových řetězců, na karboxylovou kyselinu [24].



**Obr. 27:** Degradace 2% roztoku Arkopalu N110 při 80 °C reprezentovaná změnou hodnoty pH a vliv na čas do selhání HDPE vystavenému tomuto roztoku pod napětím 5,54 MPa [24]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Materiály a chemikálie

Granulát HDPE LITEN BS50-007 (ORLEN Unipetrol RPA s.r.o), typ unimodální, určený k vyfukovaným aplikacím. Jedná se o hexenový komonomer. Základní vlastnosti jsou uvedeny v tab. 2.

**Tab. 2:** Přehled charakteristických vlastností testovaného HDPE LITEN BS50-007

Molekulová hmotnost	170 000 ± 7552 g/mol
Hustota (Ortelli metoda)	950 kg/m <sup>3</sup>
Index toku MI <sub>2,06</sub>	0,07 g/10 min
Index toku MI <sub>21,5</sub>	6,71 g/10 min
Index polydisperzity	9,05 ± 0,46
Teplota druhého tání (DSC Q100, TA Instruments)	131,5 a 131,7 °C
Obsah krystalinity (DSC Q100, TA Instruments)	67,51 %
SCB (NMR)	1,24/1000 C
SCB (GPC-FTIR)	2,1/1000 C
Napětí na mezi kluzu (23 °C)	24,2 ± 0,2 MPa
Maximální jmenovité poměrné prodloužení (23 °C)	289 ± 128 %
Modul pružnosti v ohybu (23 °C)	1050 ± 58 MPa

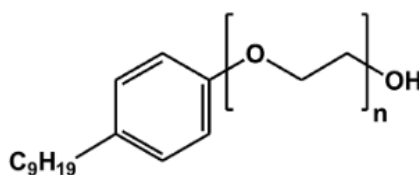
Jako aktivní prostředí pro hodnocení ESCR bylo zvoleno několik typů tenzidů (tab. 3). Přípravovány byly jejich vodné roztoky o různé koncentraci. K přípravě byla využívána demineralizovaná voda a též voda kohoutková.

**Tab. 3:** Přehled testovaných tenzidů a jejich rozdělení dle iontového charakteru

Typ tenzidu	Název	$M_w^*$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	HLB**	
Neionogenní	Igepal CO-520	441	10,3	
	Arkopal N110	724	13,8	
	Igepal CO-890	1982	17,7	
Ionogenní	Aniontové	Dodecylsulfát sodný	288	40,0
		Dodecylbenzensulfonát sodný	348	10,6
	Kationtové	Dodecyltrimetylamonium bromid	308	24,3
	Amfoterní	Dehyton PL	271	–

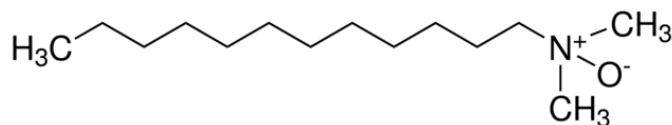
\* etikety zásobních lahví, \*\* HLB vyjadřuje rovnováhu mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly [17, 34, 35, 36, 37]

Největší pozornosti bylo věnováno dvěma typům tenzidů, a to Arkopal N110 (Clariant GmbH, Německo) a Dehyton PL (BASF, Německo). Arkopal N110 je neionogenní tenzid, který se řadí mezi nonylfenylpolyetylen glykoly, stejně jako oba typy Igepalu (Sigma-Aldrich s.r.o., Německo). Obecná struktura nonylfenylpolyetylen glykolu je uvedena na obr. 28. Rozdíl je pak v počtu etylenoxidových skupin v řetězci. Arkopal N110 obsahuje 11 skupin, Igepal CO-520 pět a Igepal CO-890 má v řetězci 40 etylenoxidových skupin.



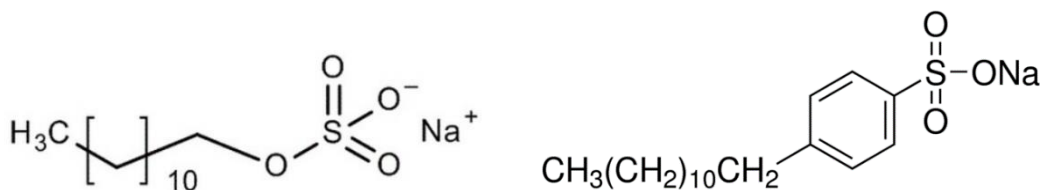
**Obr. 28:** Schéma nonylfenylpolyetylen glykolu [21]

Dehyton PL je vodný roztok lauryldimethylamin oxidu, jehož struktura je uvedena na obr. 29. Molekula je tvořena jak kladně nabitou, tak záporně nabitou částí, proto se Dehyton PL řadí mezi amfoterní tenzidy.



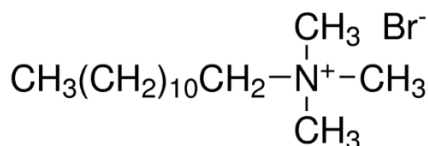
**Obr. 29:** Schéma lauryldimethylamin oxidu [38]

Aniontové typy byly zastoupeny dvěma tenzidy, dodecylsulfátem sodným (SDS), > 99% (Fluka, Německo) a dodecylbenzensulfonátem sodným (SDBS), tech. (Sigma-Aldrich s.r.o., Německo), jejichž struktura je zobrazena na obr. 30.



**Obr. 30:** Schéma dodecylsulfátu sodného (vlevo) a dodecylbenzensulfonátu sodného (vpravo) [39, 40]

Posledním používaným tenzidem byl dodecyltrimethylamonium bromid (DTAB), 99%, č. (Acros Organics, Belgie), jež se řadí mezi kationtové typy. Struktura je zobrazena na obr. 31.



**Obr. 31:** Schéma dodecyltrimethylamonium bromidu [41]

K přípravě roztoku Dehytonu PL o pH pod a nad izoelektrickým bodem byl použit citrátový (pH ~ 5,2) a hydrogenuhličitanový pufr (pH ~ 9,4). K přípravě citrátového pufru byla použita bezvodá kyselina citronová, č. (Lach-Ner, s.r.o., Neratovice) a dihydrát citronanu sodného, p.a. (PENTA s.r.o., Praha). K přípravě hydrogenuhličitanového pufru byl použit hydrogenuhličitan sodný, p.a. (Honeywell Fluka, Německo) a hydroxid sodný, p.a. (Lach-Ner, s.r.o., Neratovice).

Ke kalibraci měření pH a vodivosti byly použity následující kalibrační standardy:

- Technické roztoky pufrů: pH 4,01 a 7,00 (Mettler-Toledo GmbH, Švýcarsko),
- Vodivostní standard 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Mettler-Toledo GmbH, Švýcarsko).

### 3.2 Příprava zkušebních těles a roztoků

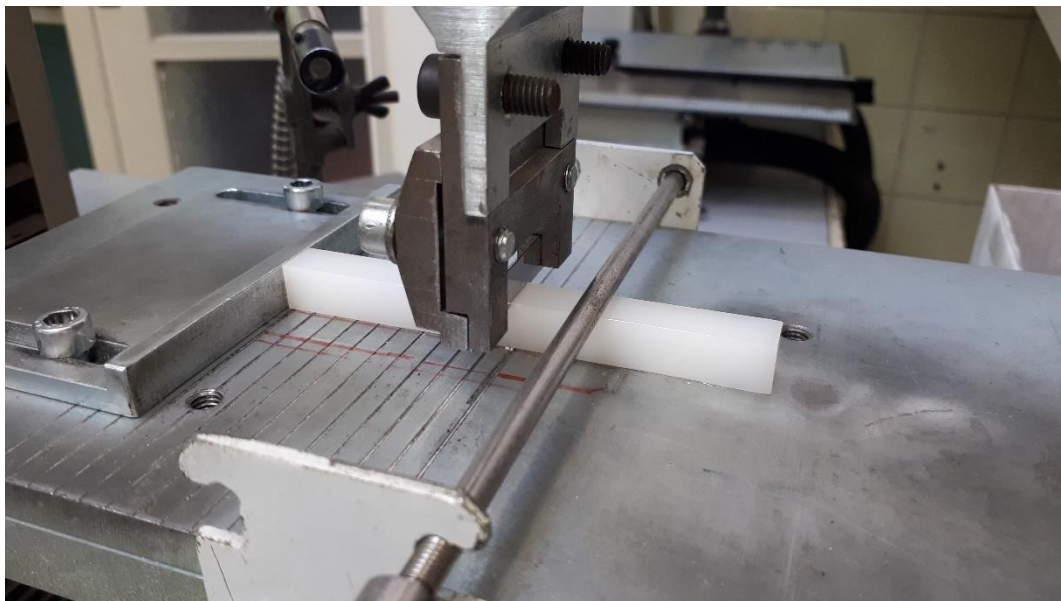
Tělesa pro FNCT byla připravována lisováním granulátu testovaného materiálu. Podmínky lisování jsou uvedeny v tab. 4. Vylisovaná deska (130×130×10) mm je následně nařezána na 12 těles o rozměrech (100×10×10) mm.

**Tab. 4:** Podmínky lisování zkušebních těles dle normy ISO 16770

Tloušťka [mm]	Teplota [°C]	Rychlost chlazení [°C/min]	Doba předehřevu [min]	Tlak [MPa]	Doba působení tlaku [min]
10	180	2 ± 0,5	45	10	25



Ve středu byla tělesa opatřena celoobvodovým vrubem s hloubkou 1,6 mm. Vrubování bylo provedeno vtlačení žiletky rychlostí 0,33 mm/min do uchyceného tělesa na přístroji Zwick, Materialprüfung 1445, jak je znázorněno na obr. 32. Tělesa byla z každé strany zakrácena o 0,5 mm, z důvodu optimálního uchycení do čelistí.



**Obr. 32:** Snímek vrubování vzorku HDPE

Roztoky tenzidů o příslušné koncentraci byly připravovány na celkový objem 2,5 l. Do odměrných baněk bylo napipetováno/naváženo příslušné množství daného tenzidu a doplněno demineralizovanou, případně kohoutkovou vodou. Nižší koncentrace byly připravovány postupným ředěním. Roztoky pufrů byly připraveny v objemu 10 l. Pro jednotlivé pufrы byly připraveny roztoky výše uvedených složek, které byly smíseny a doředěny na požadovanou hodnotu pH.

### **3.3 Metody**

#### **3.3.1 Full Notch Creep Test**

K FNCT testu byla využívána experimentální stanice, která je zobrazena na obr. 33. Stanice je vybavena třemi pozicemi, lze tedy měřit tři vzorky současně. Teplota byla udržována pomocí termostatu a oběh ohřívací kapaliny byl zajištěn čerpadlem. V horní části stanice jsou umístěny zásobní láhve pro doplňování vody. Aby nedocházelo k příliš velkému odpařování, byly nádoby s roztokem tenzidu po ponoření těles zakryty. Jednotlivé pozice jsou opatřeny digitálními úchylkoměry pro zaznamenání změn rozevření vrubu v čase. Tato data byla přenášena do počítačového programu, kde byly vykreslovány křivky rozevření vrubu. Tělesa byla uchycena do čelistí a následně umístěna do testovací polohy a ponořena do testovací lázně. Před samotným testem byla provedena temperace testovací lázně po dobu cca 24 hod. Po temperaci byla tělesa zatížena pomocí sady závaží a kuliček a test byl spuštěn. K určení času do lomu sloužil časovač a spínače, které po lomu tělesa časovač vypnou, a též digitální záznam výchylky v čase.



**Obr. 33:** Experimentální FNCT stanice

Odolnost HDPE vůči ESC byla testována s ohledem na několik proměnných parametrů, jež ovlivňují výsledný čas do porušení. Konstantním parametrem byla teplota testovací lázně, měřeno bylo při 80 °C. Základní proměnnou byla koncentrace roztoků tenzidů. Vliv koncentrace byl konkrétně testován pro roztoky Arkopalu N110 a Dehytonu PL. Koncentrační řada byla zvolena v rozmezí koncentrací nižších, stejných, vyšších a výrazně vyšších než je CMC daného tenzidu; při 80 °C pro Arkopal N110 je to  $0,0050 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a pro Dehyton PL  $0,0432 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  [42]. Pro některá vybraná stanovení bylo provedeno kontrolní měření.

Jak bylo zmíněno, na daném zařízení je možné současně testovat tři zkušební tělesa. Pro každou pozici bylo nastaveno jiné zatížení, které bylo ponecháno pro všechny série měření, a byl tak sledován vliv napětí na průběh testu. Testované ligamentální napětí bylo 3,5; 4,0 a 4,5 MPa. Vliv napětí byl následně srovnán pro celou koncentrační řadu Arkopalu N110 a Dehytonu PL.

Dále byl sledován vliv typu tenzidu na čas do lomu. Testováno bylo celkem sedm tenzidů, které jsou uvedeny v tab. 3. Koncentrace roztoků byla zvolena jednotná pro všechny, a to  $0,0304 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , což je koncentrace odpovídající 2% roztoku Arkopalu, v praxi standardně volené koncentraci.

Protože se Dehyton PL řadí mezi amfoterní tenzidy, účinnost roztoku byla testována v závislosti na hodnotě pH. Testovány byly roztoky Dehytonu PL v citrátovém pufru o pH ~ 5,2 a hydrogenuhličitanovém pufru o pH ~ 9,4, tedy pod a nad izoelektrickým bodem a srovnány byly s vodným roztokem, jehož pH přibližně odpovídá izoelektrickému bodu (~ 7,3).

Posledním sledovaným parametrem vlivu byl typ vody používané k přípravě roztoků Arkopalů N110 a Dehytonu PL. Testována byla čistě demineralizovaná voda a směs demineralizované a kohoutkové vody, v poměru 1 : 1 a 1 : 3.

Výsledná křivka rozevření vrubu v čase ukazuje průběh kríповé deformace. V oblasti sekundárního krípu dochází k rozevírání vrubu kvazikonstantní rychlostí. Křivky rozevření vrubu tak byly využity k vyhodnocení rychlosti rozevírání vrubu. Lineární oblast sekundárního krípu byla proložena přímkou a rychlost byla vyhodnocena ze směrnice přímky. Vyhodnoceny byly vlivy všech testovaných parametrů, a to koncentrace roztoků tenzidů, napětí, typ tenzidu, pH připravených roztoků Dehytonu PL a typ použité vody k přípravě. Ve většině se jednalo o tělesa testovaná při referenční koncentraci ( $0,0304 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a napětí (4,0 MPa). K posouzení vlivu koncentrace byly vybrány tři hodnoty (vyšší, stejná a nižší než CMC) a k vyhodnocení vlivu napětí všechna tři testovaná napětí.

### **3.3.2 Mikroskopická analýza lomových ploch**

K vyhodnocení skutečné plochy ligamentu, která je nutná pro výpočet skutečného ligamentálního napětí, byl používán optický mikroskop Nikon MM-60.

Studium struktury lomové plochy v souvislosti s posouzením křehkého a tvárného chování při lomu bylo provedeno pomocí optického mikroskopu Nikon SMZ25. Hodnoceny byly lomové plochy s ohledem na zkoumané vlivy – koncentrace roztoku tenzidu, napětí, typ tenzidu, vliv pH pro Dehyton PL a složení vody. Pokud nebyla určujícím parametrem koncentrace, jednalo se o tělesa testovaná při referenční koncentraci  $0,0304 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . K posouzení vlivu koncentrace sloužily tři hodnoty – vyšší, stejná a nižší než CMC. Referenčním napětím byly 4,0 MPa. Při hodnocení vlivu napětí byly zohledněny všechny tři testované hodnoty napětí.

Vyhodnocena byla též plocha základny plastické oblasti, jakožto míra plastického (tvárného) chování v kontextu se skutečnou plochou ligamentu. Byla tak zhodnocena míra plastického chování s ohledem na všechny sledované parametry.

### **3.3.3 Stabilita aktivního prostředí**

Stabilita roztoků byla posouzena na základě měření pH a měrné vodivosti v den spuštění testu a po týdnu od přípravy, kdy byl testován roztok odebraný po experimentu. K měření byl využíván měřicí přístroj pH a vodivosti Mettler Toledo SevenMulti. Měření bylo prováděno pro každou sérii testů.

### **3.3.4 Ramanova a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací**

Měřeno bylo jedno zkušební těleso HDPE vystavené působení roztoku Arkopalů N110. Ramanova spektroskopie (DXR Ramanův mikroskop) byla využita k vyhodnocení složení hloubkového profilu lomové plochy (vzorek 1), a to v hladkém okraji (A) a ve střední zvrásněné části (B) lomové plochy. Ramanova spektra byla měřena od povrchu do hloubky  $25 \mu\text{m}$  s krokem  $5 \mu\text{m}$ . Parametry analýzy: laser  $780 \text{ nm}$ , výkon laseru  $25 \text{ mW}$ , exp. čas  $3 \text{ s}$ , počet scanů  $64$ . Infračervený spektrometr iS50 v kombinaci s infračerveným mikroskopem Continuum byl použit k vyhodnocení složení hloubkového profilu na podélném řezu (vzorek 2) do hloubky  $250 \mu\text{m}$  s krokem  $50 \mu\text{m}$ . Parametry analýzy: počet scanů  $64$ , rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

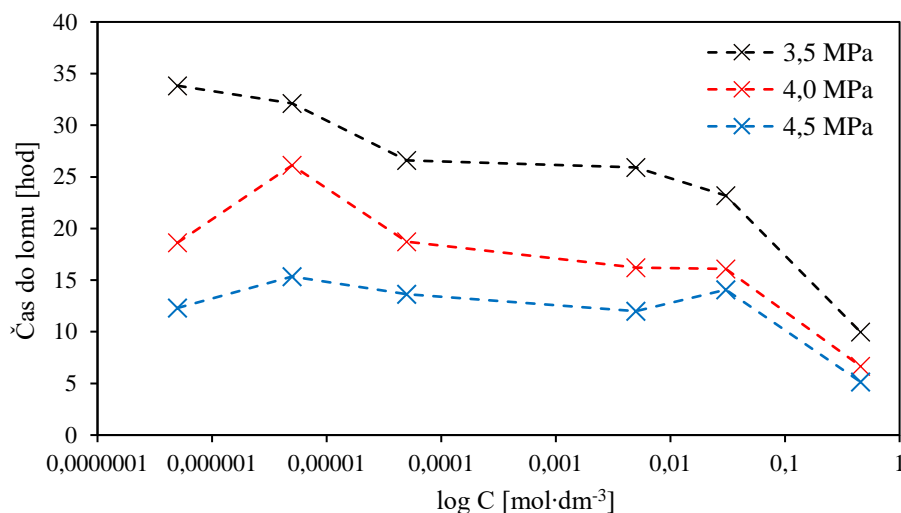
### 4.1 Vliv koncentrace tenzidu a ligamentálního napětí na čas do porušení

Výsledné časy do lomu HDPE jsou zaznamenány v tab. 5 a vyneseny v koncentrační závislosti na obr. 34. Z naměřených křivek koncentračních závislostí Arkopalu N110 vyplývá postupné klesání časů do lomu se zvyšující se koncentrací roztoků tenzidů. Trend je nejvíce patrný v počátku a ke konci testovaného rozmezí koncentrací. V rozmezí CMC ( $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a standardně používané 2% koncentrace se výsledné časy do lomu výrazně neměnily. Nad CMC, kdy dochází k tvorbě micel, je koncentrace tenzidů ve vodě konstantní a nezávislá na nominální koncentraci. Proto není zaznamenán takový urychlující účinek a v uvedeném rozmezí koncentrací se pohybujeme v hodnotách, které se výrazně neliší. Urychlující efekt zvyšující se koncentrace má však pokračující tendenci, což je doloženo 30% roztokem, kdy bylo dosaženo dalšího snížení času do lomu. Z grafu lze též vyčíst vliv ligamentálního napětí, který byl v rámci koncentrační řady podobný. Zvýšení ligamentálního napětí pak vedlo ke kratším časům do lomu. Vyšší napětí vede k tvárnějšímu lomu, který probíhá rychleji ve srovnání s křehkým lomem při nižších hodnotách napětí. Časy do lomu v závislosti na napětí jsou pro celou měřenou koncentrační řadu Arkopalu N110 uvedené na obr. 35.

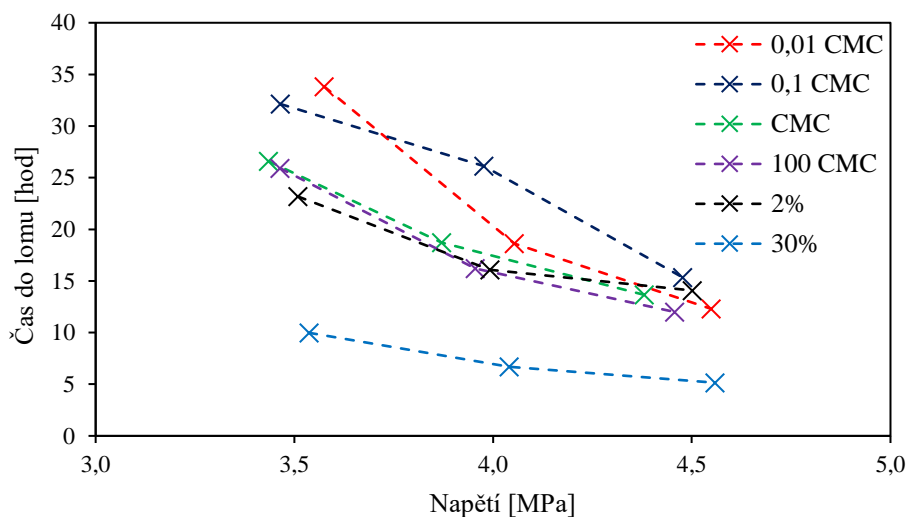
Podobný trend jako v případě Arkopalu N110 je zaznamenán i u roztoků Dehytonu PL (obr. 36). Největšího poklesu výsledných časů do lomu bylo dosaženo mezi koncentracemi 0,01 CMC ( $4,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) až CMC ( $4,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Další zvýšení koncentrace již přineslo minimální změny v časovém průběhu testu. Konkrétní hodnoty časů do lomu jsou uvedeny v tab. 6. Časy do lomu v závislosti na napětí jsou pro celou koncentrační řadu Dehyton PL vyneseny na obr. 37. Vyšší hodnoty napětí vedly ke zkrácení doby FNCT.

**Tab. 5:** Časy do lomu HDPE pro koncentrační řadu Arkopalu N110 pro tři ligamentální napětí s odchylkou pro vybraná měření

Koncentrace [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]		Čas do lomu [hod]		
		3,5 MPa	4,0 MPa	4,5 MPa
0,01 CMC	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$34 \pm 8$	$19 \pm 4$	$12,3 \pm 0,4$
0,1 CMC	$5,0 \cdot 10^{-6}$	32,1	26,1	15,4
CMC	$5,0 \cdot 10^{-5}$	26,6	18,7	13,7
100 CMC	$5,0 \cdot 10^{-3}$	25,9	16,2	12,0
2%	0,0304	$23,2 \pm 1,0$	$16,1 \pm 1,0$	$14,1 \pm 0,5$
30%	0,4558	10,0	6,7	5,2



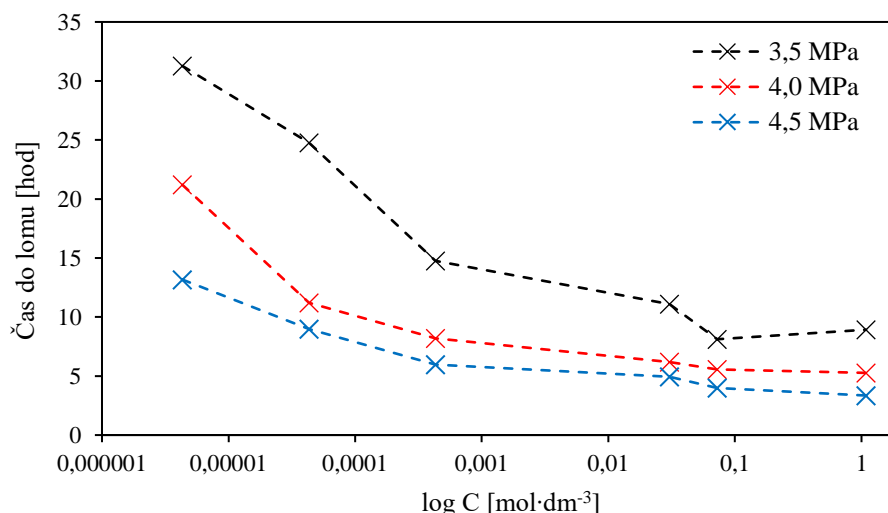
**Obr. 34:** Čas do lomu HDPE vzorků při 80 °C pro koncentrační řadu Arkopalu N110 při ligamentálním napětí 3,5; 4,0 a 4,5 MPa



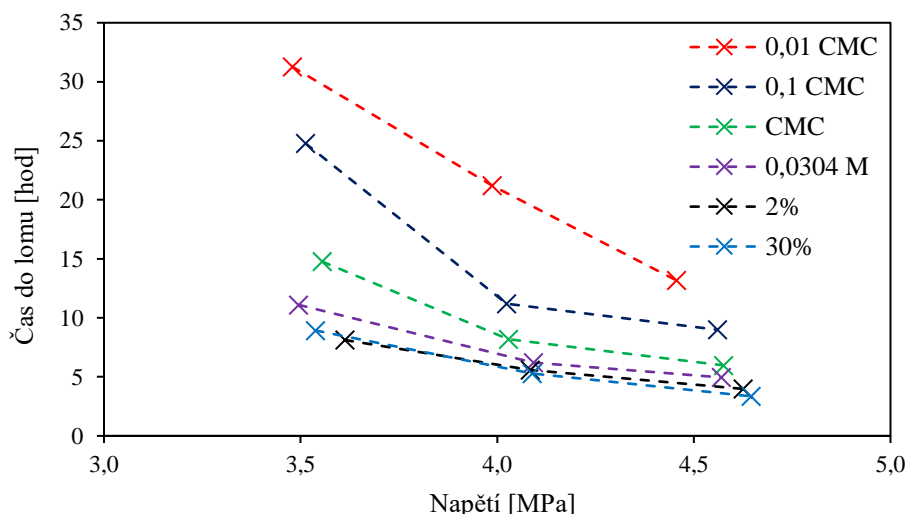
**Obr. 35:** Čas do lomu HDPE vzorků na ligamentálním napětí pro koncentrační řadu Arkopalu N110 při 80 °C

**Tab. 6:** Časy do lomu HDPE pro koncentrační řadu Dehytonu PL pro tři ligamentální napětí s odchylkou pro vybraná měření

Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]		Čas do lomu [hod]		
		3,5 MPa	4,0 MPa	4,5 MPa
0,01 CMC	$4,32 \cdot 10^{-6}$	31,3	21,2	13,2
0,1 CMC	$4,32 \cdot 10^{-5}$	25 ± 14	11 ± 5	9 ± 4
CMC	$4,32 \cdot 10^{-4}$	15 ± 8	8 ± 3	6 ± 2
0,0304 M	0,0304	11,1	6,2	5,0
2%	0,0723	8,1	5,6	4,0
30%	1,0849	8,9	5,3	3,4



**Obr. 36:** Čas do lomu HDPE vzorků při 80 °C pro koncentrační řadu Dehytonu PL pro ligamentální napětí 3,5; 4,0 a 4,5 MPa



**Obr. 37:** Čas do lomu HDPE vzorků na ligamentálním napětí pro koncentrační řadu Dehytonu PL při 80 °C

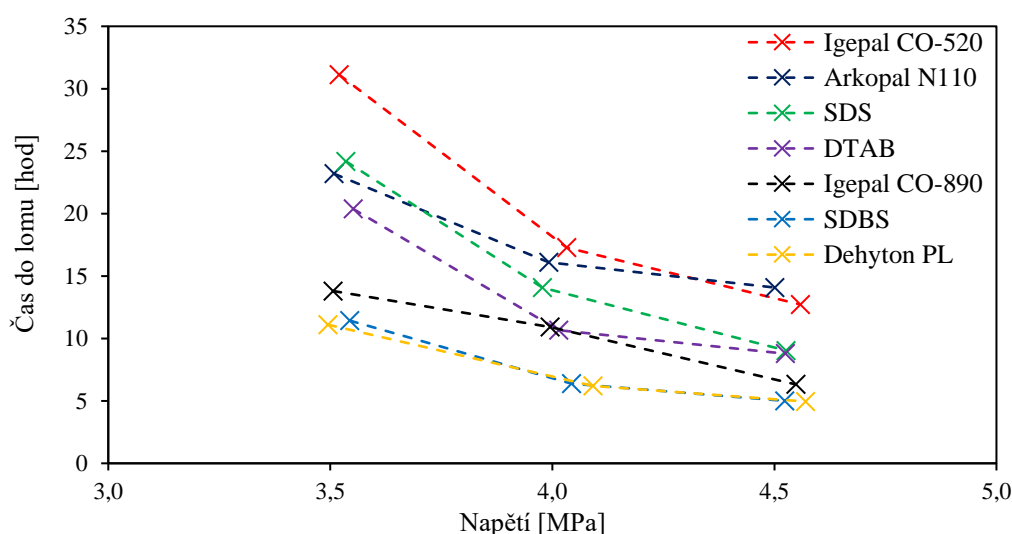
#### 4.2 Vliv typu tenzidu na čas do porušení

Časy do lomu různých typů tenzidů jsou uvedeny na obr. 38, konkrétní hodnoty časů pak v tab. 7. Na jejich srovnání lze pohlížet z několika směrů, s ohledem na iontový charakter tenzidů (ionogenní vs. neionogenní),  $M_w$  při srovnání strukturně podobných typů a typ iontové skupiny a hydrofobního řetězce. Nejdelších časů do lomu HDPE bylo dosaženo v roztoku Igepalu CO-520, naopak nejrychleji proběhla testování s roztoky SDBS a Dehytonu PL, kde bylo dosaženo téměř totožných časů. Srovnání nonylfenylpolyetylenglykolů ukazuje, že více etylenoxidových jednotek v řetězci, a tedy vyšší  $M_w$ , urychluje čas do lomu HDPE. Tento trend se též ukazuje při srovnání ionogenních typů, jejichž základem je dodecylový hydrofobní řetězec, ale odlišují se typem iontové skupiny, případně přítomností dalších uhlovodíkových skupin. Nelze tuto souvislost ale hledat napříč všemi použitými tenzidy, kde k výslednému času přistupují i jiné faktory. To lze vidět na srovnání Dehytonu PL, který má nejnižší  $M_w$  z testovaných tenzidů, ale vede k nejrychlejšímu porušení HDPE. Amfoterní charakter

tohoto typu tenzidu tak přináší výrazné zrychlení SCG. Obecně si lze povšimnout, že ionogenní typy tenzidů vyvolávají rychlejší porušení HDPE materiálů ve srovnání s neionogenními. Pouze Igepal CO-890 (40 etylenoxidových skupin v řetězci) přinesl kratší časy lomu. V tomto případě je nutno zohlednit jeho  $M_w$  dalece převyšující ostatní typy.

**Tab. 7:** Časy do lomu HDPE vzorků pro různé tenzidy s jednotnou koncentrací ( $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

Napětí [MPa]	Čas do lomu [hod]						
	Igepal CO-520	Arkopal N110	SDS	DTAB	Igepal CO-890	SDBS	Dehyton PL
3,5	31,1	23,2	24,2	20,4	13,8	11,4	11,1
4,0	17,3	16,1	14,1	10,7	10,9	6,4	6,2
4,5	12,7	14,1	9,0	8,8	6,3	5,0	5,0



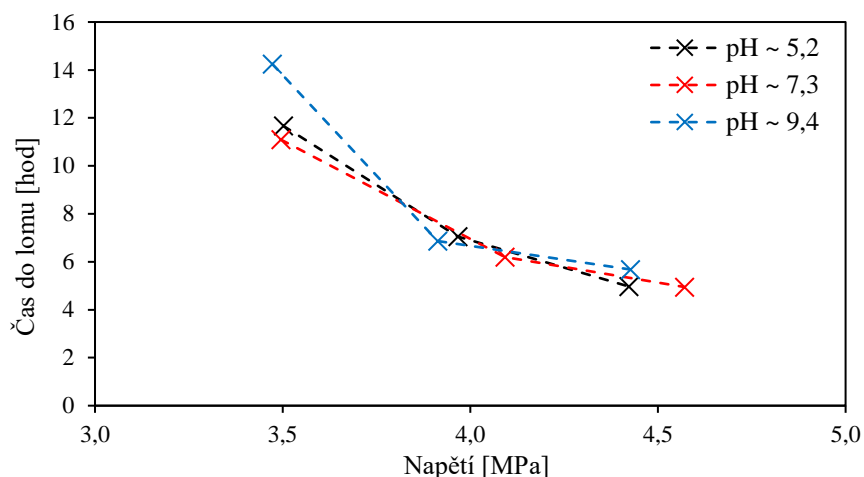
**Obr. 38:** Čas do lomu HDPE vzorků na ligamentálním napětí pro různé tenzidy při jednotné koncentraci ( $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$

### 4.3 Vliv pH na měření v Dehytonu PL

Z výsledků těchto měření lze konstatovat, že pH roztoku amfoterního Dehytonu PL nemá výrazný vliv na čas do porušení HDPE. Ve výsledku se pohybujeme v podobně nízkých hodnotách časů lomu (tab. 8). Nejnižších časů bylo dosaženo při pH roztoku okolo izoelektrického bodu ( $\sim 7,3$ ). Při pH bezpečně pod i nad izoelektrickým bodem došlo k mírným nárůstům časů do lomu. Protože jsou však rozdíly velmi malé, nelze s určitostí tvrdit, že jsou tyto výsledky dány vlivem různého pH. Grafický záznam FNCT křivky je uveden na obr. 39.

**Tab. 8:** Časy do lomu HDPE vzorků pro roztoky Dehytonu PL o různém pH s jednotnou koncentrací ( $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

Napětí [MPa]	Čas do lomu [hod]		
	pH $\sim 5,2$	pH $\sim 7,3$	pH $\sim 9,4$
3,5	11,7	11,1	14,3
4,0	7,1	6,2	6,9
4,5	5,0	5,0	5,7



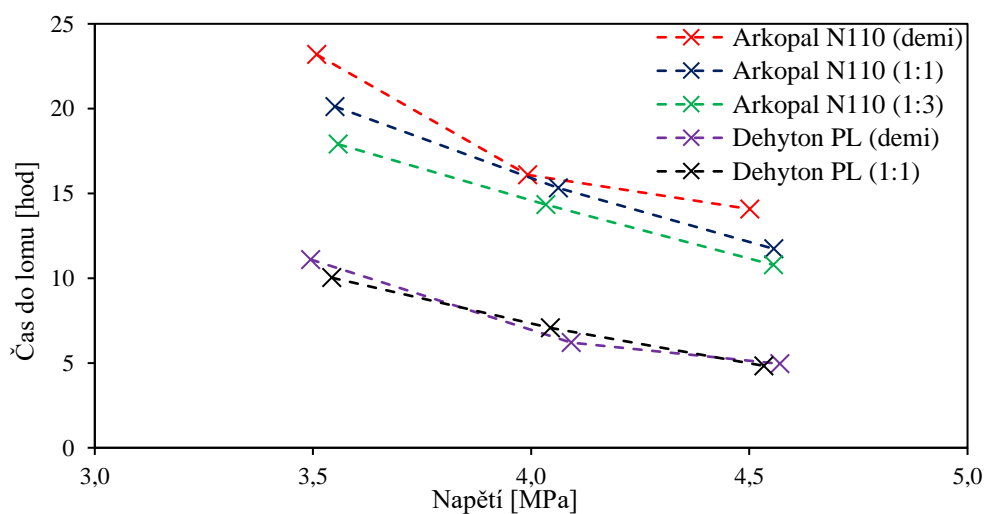
**Obr. 39:** Čas do lomu HDPE vzorků na ligamentálním napětí pro roztoky Dehytonu PL o různém pH při jednotné koncentraci ( $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 4.4 Vliv typu vody používané k přípravě roztoků

V případě měření v roztoku Dehytonu PL nebyl zaznamenán vliv typu vody, která byla používaná k přípravě roztoku, na výsledný čas do lomu. Jinak tomu bylo při testování roztoku Arkopal N110 (1 : 1), kde byl zaznamenán pokles času do lomu. Test směsi demineralizované a kohoutkové vody v poměru 1 : 3 tento trend potvrdil, jak lze vidět na obr. 40 (konkrétní hodnoty jsou zapsány v tab. 9).

**Tab. 9:** Časy do lomu HDPE vzorků pro vybrané tenzidy s ohledem na typ vody (demineralizovaná/kohoutková) s jednotnou koncentrací ( $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

Napětí [MPa]	Čas do lomu [hod]				
	Arkopal N110 (demi)		Dehyton PL		
	(1 : 1)	(1 : 3)	(demi)	(1 : 1)	
3,5	23,2	20,1	17,9	11,1	10,0
4,0	16,1	15,3	14,3	6,2	7,1
4,5	14,1	11,7	10,8	5,0	4,8



**Obr. 40:** Čas do lomu HDPE vzorků na ligamentálním napětí pro vybrané tenzidy s ohledem na typ vody (demineralizovaná/kohoutková); koncentrace  $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a teplota  $80 \text{ }^\circ\text{C}$



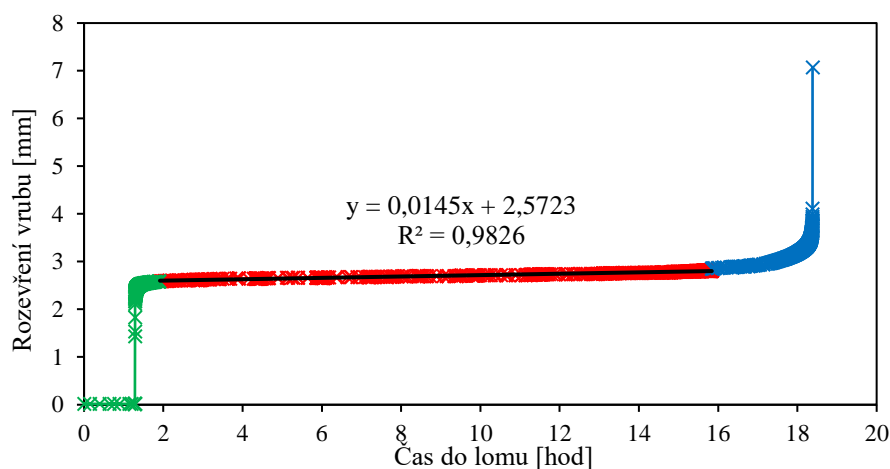
Kohoutková voda má jiné složení než demineralizovaná, která je zbavena iontů prvků rozpuštěných ve vodě, jak je demonstrováno změřenými hodnotami pH a měrné vodivosti, které jsou díky přítomnosti iontů vyšší (tab. 10). Čím je voda čistější, tím je měrná vodivost nižší a narůstá pH. Přítomnost většího množství iontů ve vodě používané k přípravě roztoků tenzidů tak ovlivňuje průběh FNCT za použití Arkopalu N110 jako aktivního prostředí. Urychlující efekt iontového charakteru molekul byl též představen při srovnání neionogenních a ionogenních tenzidů, které podstatným způsobem urychlují FNCT ve srovnání s neionogenními typy.

**Tab. 10:** pH a měrná vodivost pro různé typy vody používané k přípravě roztoků tenzidů

Typ vody	pH	Měrná vodivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]
demi	$7,392 \pm 0,003$	$2,28 \pm 0,03$
směs (1 : 1)	$7,448 \pm 0,002$	352,00
směs (1 : 3)	7,490	446,00
kohoutková	$7,601 \pm 0,004$	$673,40 \pm 0,49$

#### 4.5 Vyhodnocení rychlosti rozevírání vrubu

Na obr. 41 je uvedena naměřená křivka rozevření vrubu HDPE v čase, konkrétně pro roztok Arkopal N110 o koncentraci  $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , zkušební těleso bylo pod napětím 4,0 MPa. Křivka je rozlišena na tři části odpovídající jednotlivým fázím krípu, jak je probráno v kapitole 2.3.2.



**Obr. 41:** Závislost rozevření vrubu HDPE na čase s vyhodnocením rychlosti rozevírání vrubu; Arkopal N110;  $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; 4,0 MPa

Výsledné rychlosti rozevírání vrubu jsou uvedeny s ohledem na sledované parametry testu v tab. 11. Změny rychlostí rozevírání vrubu v rámci sledovaných parametrů korespondují s výslednými časy do lomu, což potvrzuje dosažené výsledky. Vyhodnocené rychlosti rozevírání vrubu se odvíjí v závislosti na hodnotě spolehlivosti ( $R^2$ ) rovnice lineární závislosti, která se pohybovala pro jednotlivé křivky v rozmezí 0,95–0,98, někdy tak nemusí být spolehlivost dostačující. U roztoku Arkopal N110 způsobilo uváděné zvýšení koncentrace 1,5násobné zrychlení rozevírání vrubu. V případě Dehytonu PL to bylo 4násobné zrychlení. Při zvýšení napětí z 3,5 MPa na 4,5 MPa došlo u Arkopal N110 ke zvýšení rychlosti rozevírání vrubu 1,6 $\times$ . Za stejných podmínek v Dehytonu PL došlo ke zrychlení 1,5 $\times$ . U obou proměnných

parametrů bylo větších rychlostí dosaženo u roztoků Dehytonu PL. Stanovené rychlosti rozevírání vrubu s ohledem na typ tenzidů korespondují s výslednými časy do lomu. Pouze v případě SDS byla vyhodnocena nižší rychlost, než bylo očekáváno s ohledem na čas do lomu. Podobně je tomu též v případě rychlosti vyhodnocené pro roztok Dehytonu PL o pH ~ 9,4, kde byla očekávána nižší rychlost. Vyhodnocené rychlosti pro poslední proměnný parametr, typ použité vody, se shodují se stanovenými časy do lomu.

**Tab. 11:** Rychlost rozevírání vrubu HDPE vzorků s vlivem proměnných parametrů

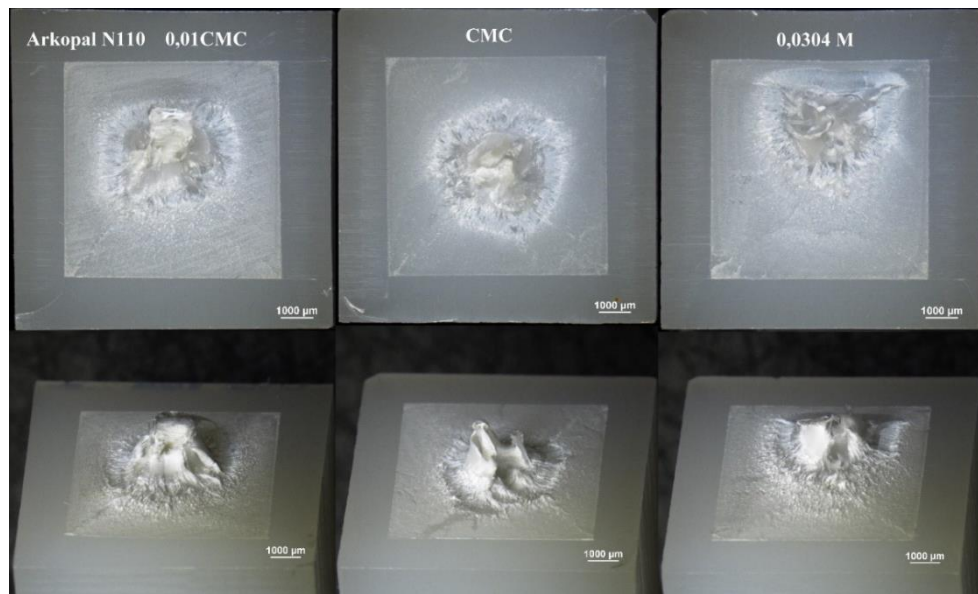
Parametr vlivu		Rychlost rozevírání vrubu [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]	
Koncentrace tenzidu	Arkopal N110	0,01 CMC	0,1633
		CMC	0,1783
		0,0304 M	0,2417
	Dehyton PL	0,01 CMC	0,1717
		CMC	0,3350
		0,0304 M	0,6800
Napětí	Arkopal N110	3,5 MPa	0,1850
		4,0 MPa	0,2417
		4,5 MPa	0,2983
	Dehyton PL	3,5 MPa	0,5933
		4,0 MPa	0,6800
		4,5 MPa	0,8850
Typ tenzidu	Igepal CO-520	0,2117	
	Arkopal N110	0,2417	
	SDS	0,2067	
	DTAB	0,3633	
	Igepal CO-890	0,3283	
	SDBS	0,5683	
	Dehyton PL	0,6800	
Hodnota pH	~ 5,2	0,5583	
	~ 7,3	0,6800	
	~ 9,4	0,7383	
Typ vody	demi	0,2417	
	1 : 1	0,2567	
	1 : 3	0,2950	

## 4.6 Mikroskopická analýza lomových ploch

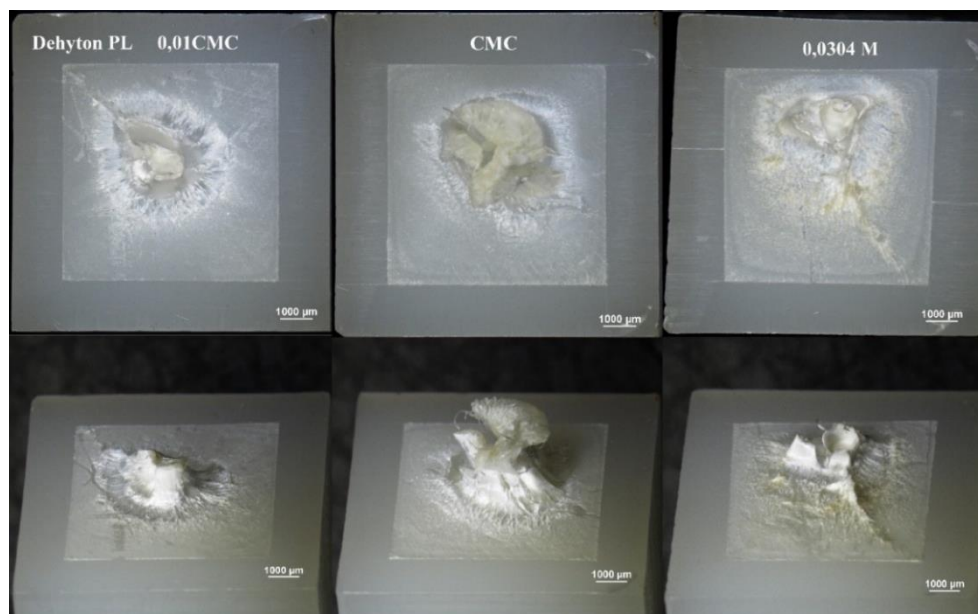
### 4.6.1 Snímky lomových ploch

Pro ESC je charakteristický křehký lom, proto je vhodné pracovat při FNCT s takovými podmínkami, které budou nejvíce odpovídat křehkému lomu. Na obr. 42 a 43 jsou uvedeny snímky lomových ploch těles testovaných v závislosti na koncentraci roztoku Arkopalu N110 a Dehytonu PL. V případě Arkopalu N110 není patrné výrazné ovlivnění výsledné lomové plochy. Ve všech případech došlo k vývoji centrálního plastického vazy, který je u nejvyšší koncentrace více posunut od středové oblasti. U Dehytonu PL lze při nejvyšší koncentraci pozorovat větší plochu v základně vazy a též větší posunutí od středové oblasti ligamentu. Zajímavý je vývoj plastického vazy u tělesa testovaného při CMC, kde pozorujeme daleko větší míru protažení plastického vazy ve srovnání s ostatními koncentracemi. Zapříčiněno to může být výskytem většího lokálního napětí, např. vlivem defektů vyvolaných během přípravy tělesa (samotná příprava, vrubování), které následně vede k větší plastické deformaci. Lomové plochy

s hladším charakterem a nižšími vrcholy centrálních vazů naznačují průběh křehkého selhání. Naopak větší vývoj centrálního vazů naznačuje tvárné chování, ke kterému dochází při vyšším zatížení. V důsledku zmenšování průřezové plochy během FNCT, a tedy zvýšeného napětí, dochází v konečné fázi vždy k přechodu z počátečního křehkého šíření trhliny na tvárné porušení. Proto dochází k vytvoření charakteristického centrálního vazů. Na lomových plochách lze pozorovat charakteristické rysy jak křehkého tak tvárného porušení. Přechod mezi oběma mechanismy lze vidět v okolí základny centrálního vazů, kde dochází ke zdrsnění povrchu.

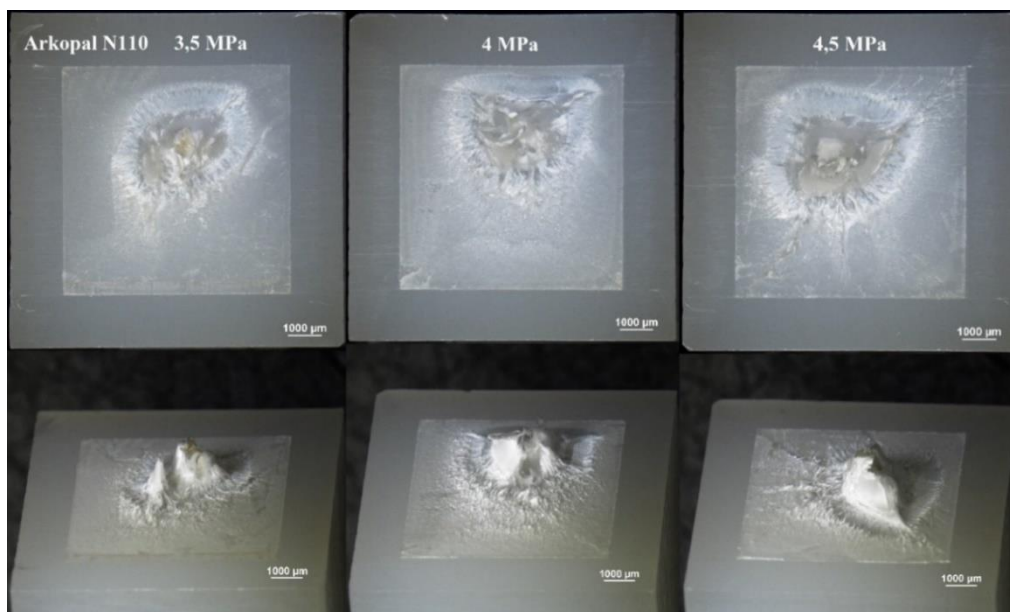


**Obr. 42:** Snímky lomových ploch HDPE vzorků vystavených pod napětím 4,0 MPa Arkopalu N110 o koncentraci 0,01 CMC, CMC a 0,0304 M; horní řada představuje horní pohled a dolní řada boční pohled; polarizační optický mikroskop (POM) Nikon SMZ25

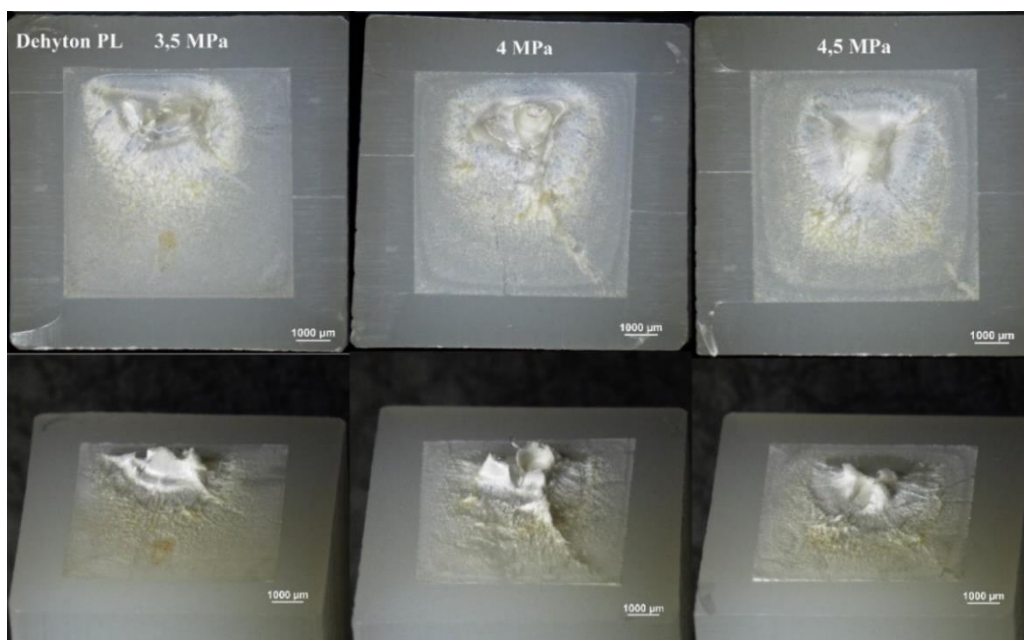


**Obr. 43:** Snímky lomových ploch HDPE vzorků vystavených pod napětím 4,0 MPa Dehytonu PL o koncentraci 0,01 CMC, CMC a 0,0304 M; horní řada představuje horní pohled a dolní řada boční pohled; POM Nikon SMZ25

Na obr. 44 a 45 je porovnán vliv napětí na výsledné lomové plochy. Při zvyšování napětí se zvyšuje tendence k rychlejší tvárné deformaci. Jak bylo představeno autory v článku [21], hodnoty napětí, kdy se již ve větší míře projevuje tvárný lom, jsou daleko vyšší, než jaké byly testovány v rámci této práce. Avšak i takové zvýšení, které je zde představeno, přináší zvětšení plochy centrálního vazů a tedy postupné přibližování k tvárnému lomu. Na všech výsledných plochách je ale stále převažujícím rysem hladkost povrchu, zdrsnění a vznik prodlužujícího se vazů nastává až v konečné fázi testu.

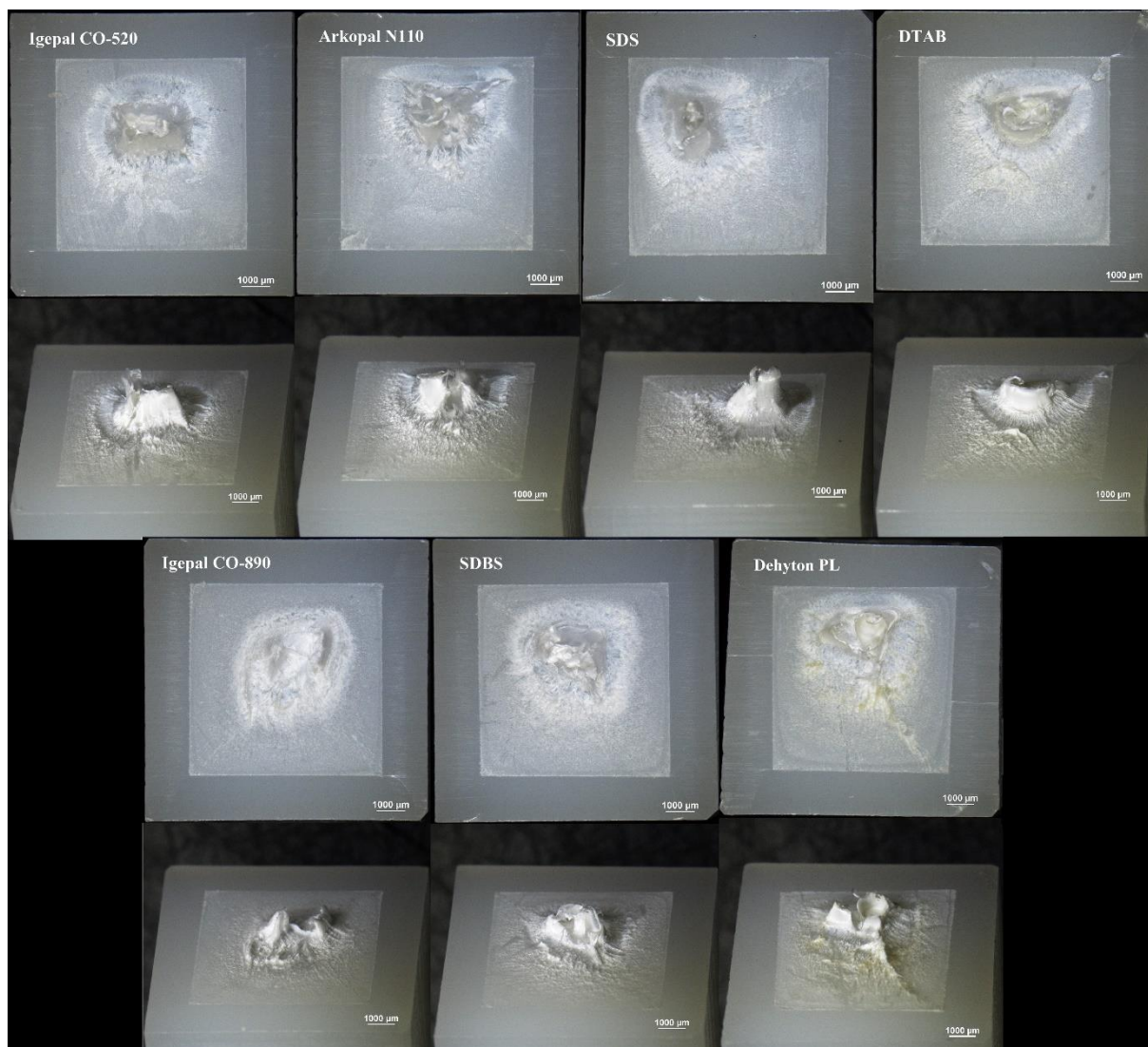


**Obr. 44:** Snímky lomových ploch HDPE vzorků vystavených pod napětím 3,5; 4,0 a 4,5 MPa Arkopalu N110 o koncentraci  $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; horní řada představuje horní pohled a dolní řada boční pohled; POM Nikon SMZ25



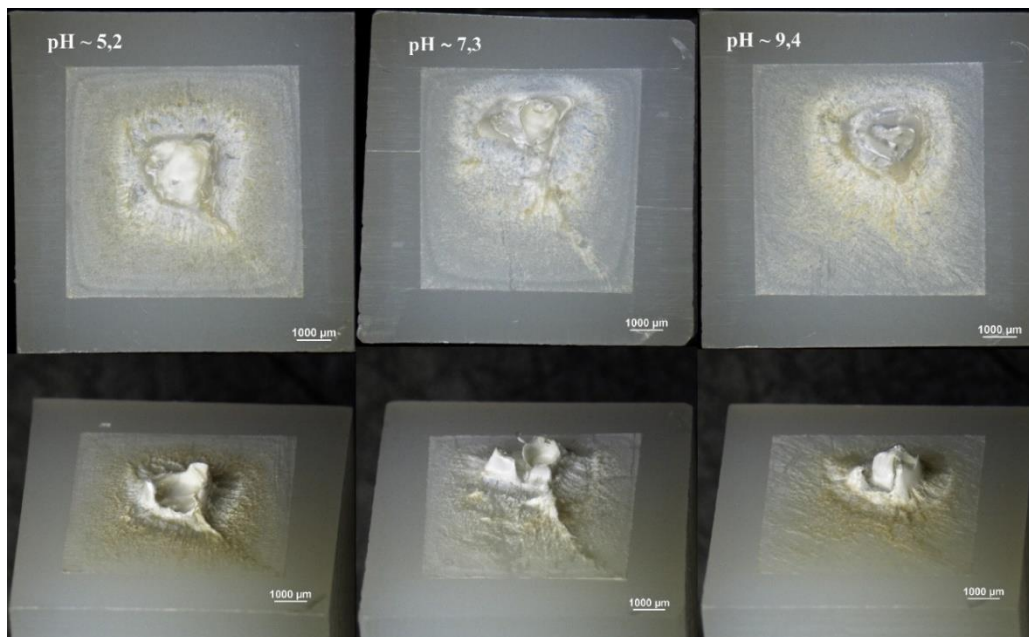
**Obr. 45:** Snímky lomových ploch HDPE vzorků vystavených pod napětím 3,5; 4,0 a 4,5 MPa Dehytonu PL o koncentraci  $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; horní řada představuje horní pohled a dolní řada boční pohled; POM Nikon SMZ25

Na obr. 46 jsou srovnány lomové plochy těles testovaných v roztocích různých tenzidů. Výrazná změna v povaze lomové plochy není patrná. Velikost plochy plastické oblasti i výška plastického vazů se na první pohled zdá velmi podobná. K důkladnějšímu posouzení by byla potřeba podrobnější analýza, k čemuž může posloužit vyhodnocení podílu plastické zóny z celkové plochy ligamentu, které je diskutováno v kapitole 4.6.2.



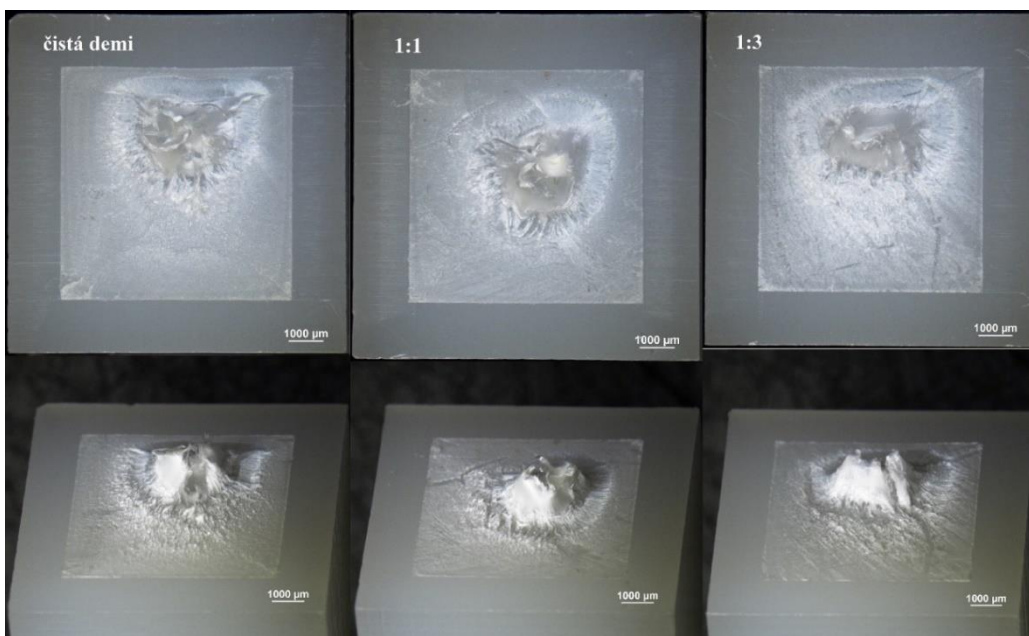
**Obr. 46:** Snímky lomových ploch HDPE vzorků vystavených pod napětím 4,0 MPa tenzidům Igepal CO-520, Arkopal N110, SDS, DTAB, Igepal CO-890, SDBS a Dehyton PL o koncentraci  $0,0304 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; horní řada představuje horní pohled a dolní řada boční pohled; POM Nikon SMZ25

Na obr. 47 jsou zobrazeny lomové plochy těles k vyhodnocení vlivu pH roztoku na charakter výsledné lomové plochy. Při měřeném pH  $\sim 7,3$  je patrná větší míra plastického chování při lomu. Toto zvětšení je spíše ve velikosti plochy základny vazů než v jeho výšce.



**Obr. 47:** Snímky lomových ploch HDPE vzorků vystavených pod napětím 4,0 MPa Dehytonu PL o koncentraci  $0,0304 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a pH 5,2 (v citrátovém pufru), 7,3 (v demi vodě) a 9,4 (v hydrogenuhličitanovém pufru); horní řada představuje horní pohled a dolní řada boční pohled; POM Nikon SMZ25

Na obr. 48 jsou zobrazeny lomové plochy těles k porovnání vlivu typu vody použité k přípravě roztoků Arkopalu N110, ve kterých byla tělesa testována. Opět je zde vidět vývoj plastického vazy, do kterého přechází původní křehké selhání. Jednotlivé plochy se od sebe navzájem výrazně neliší, vliv složení vody na výslednou morfologii lomových ploch tak není patrný.



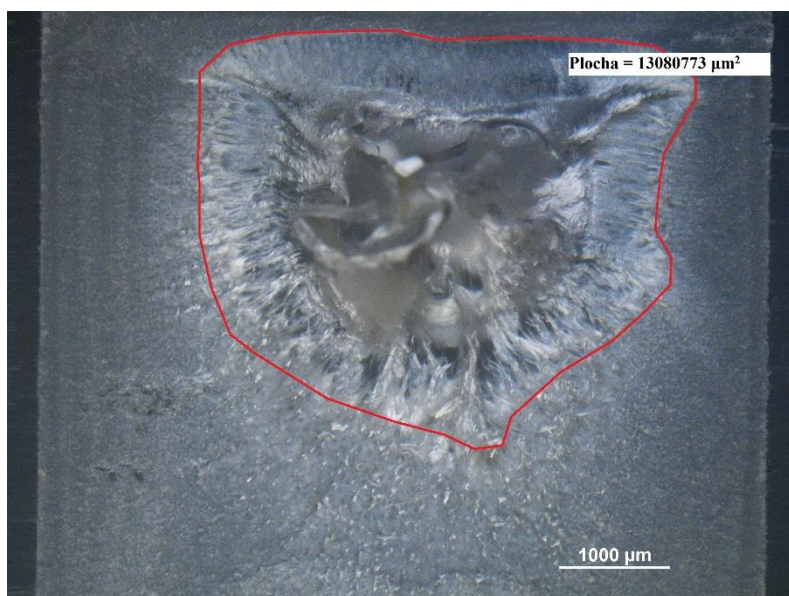
**Obr. 48:** Snímky lomových ploch HDPE vzorků vystavených pod napětím 4,0 MPa Arkopalu N110 o koncentraci  $0,0304 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  připraveného s demi vodou, s demi a kohoutkovou vodou v poměru 1 : 1 a 1 : 3; horní řada představuje horní pohled a dolní řada boční pohled; POM Nikon SMZ25

#### 4.6.2 Vyhodnocení míry plastického chování při lomu

Princip vyhodnocení plochy základny centrálního vazy, který naznačuje tvárné (plastické) chování při lomu, je uveden na obr. 49. Výsledný podíl této plastické zóny je uveden v tab. 12, pro všechny sledované parametry testu. Ve všech případech se podíl plastické zóny pohyboval okolo 30 % dle nastavených parametrů testu. Vliv koncentrace byl zaznamenán pouze v případě Dehytonu PL, kdy u vyšší koncentrace došlo ke vzniku většího podílu plastické zóny. U Arkopalu N110 to bylo stále okolo 28 % bez ohledu na koncentraci.

Jako nejvýznamnější faktor ovlivňující přechod mezi křehkým a tvárným lomem se prokazatelně jeví napětí. Jak již bylo zmíněno v rešerši článku [21], kde se touto problematikou zabývali, vyšší napětí vede k tvárnějšímu lomu. Tato závislost byla prokázána jak u Arkopalu N110 tak u Dehytonu PL, přičemž Dehyton PL jako ionogenní typ tenzidu vede k více tvárnému chování při lomu. Pro konkrétní porovnání lze uvést 32% podíl při nejvyšším napětí (4,5 MPa) u Arkopalu N110 a naopak při nejnižším napětí (3,5 MPa) u Dehytonu PL. Nabízí se tak srovnání všech používaných tenzidů s ohledem na neionogenní/ionogenní charakter. Ukazuje se, že ionogenní charakter přispívá k větší míře plastického chování během lomu. Toto koresponduje též s výslednými časy do lomu, kdy v případě ionogenních typů docházelo k rychlejšímu lomu těles HDPE. To odpovídá teoretickému základu, kdy při vyšších zatíženích převládá rychlejší tvárná deformace.

Dalším sledovaným parametrem bylo pH roztoku Dehytonu PL, které ukazuje, že při hodnotě blízké izoelektrickému bodu bylo dosaženo výrazně vyššího podílu plastické zóny. Posledním sledovaným parametrem možného ovlivnění morfologie vzniklé lomové plochy byl typ vody, která byla použita k přípravě roztoků tenzidů. Zaznamenán byl malý nárůst podílu plastické oblasti při zvýšeném použití kohoutkové vody. K tomuto posouzení sloužilo vyhodnocení pouze plochy základny centrálního vazy; pro podrobnější posouzení míry tvárného lomu by byla nutná podrobnější analýza, jako např. určení výšky vazy a též celková drsnost povrchu.



**Obr. 49:** Vyhodnocení plochy základny plastického centrálního vazy lomové plochy HDPE po vystavení Arkopalu N110; 0,0304 mol·dm<sup>-3</sup>; 4,0 MPa

**Tab. 12:** Vyhodnocení podílu plastické zóny z celkové plochy ligamentu pro všechny sledované parametry

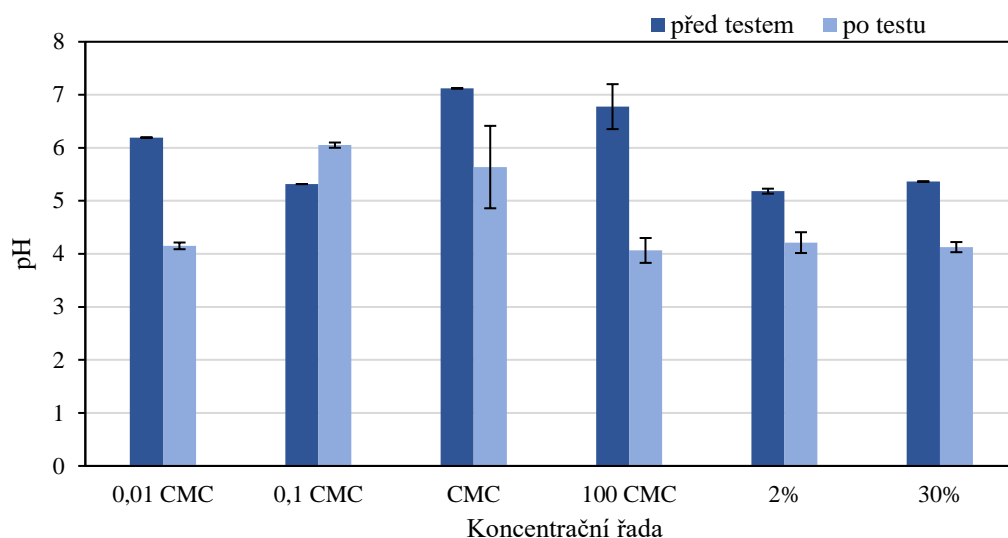
Parametr vlivu			Plocha ligamentu [mm <sup>2</sup> ]	Plocha plastické zóny [mm <sup>2</sup> ]	Podíl plastické zóny [%]
Koncentrace tenzidu	Arkopal N110	0,01 CMC	45,8	13,1	28,7
		CMC	47,8	13,8	28,8
		0,0304 M	46,7	13,1	28,0
	Dehyton PL	0,01 CMC	46,4	13,1	28,2
		CMC	45,9	13,9	30,2
		0,0304 M	45,2	16,7	37,0
Napětí	Arkopal N110	3,5 MPa	46,7	11,7	25,0
		4,0 MPa	46,7	13,1	28,0
		4,5 MPa	46,8	15,4	33,0
	Dehyton PL	3,5 MPa	46,3	14,9	32,2
		4,0 MPa	45,2	16,7	37,0
		4,5 MPa	45,5	18,5	40,6
Typ tenzidu	Igepal CO-520	45,9	13,5	29,3	
	Arkopal N110	46,7	13,1	28,0	
	SDS	46,5	15,9	34,2	
	DTAB	46,1	15,4	33,3	
	Igepal CO-890	46,3	13,3	28,8	
	SDBS	45,7	16,1	35,1	
	Dehyton PL	45,2	16,7	37,0	
Hodnota pH	~ 5,2	46,6	14,5	31,0	
	~ 7,3	45,2	16,7	37,0	
	~ 9,4	47,3	14,6	30,9	
Typ vody	demi	46,7	13,1	28,0	
	1 : 1	45,5	13,2	29,0	
	1 : 3	45,9	13,6	29,7	

## 4.7 Stabilita aktivního prostředí

### 4.7.1 Arkopal N110

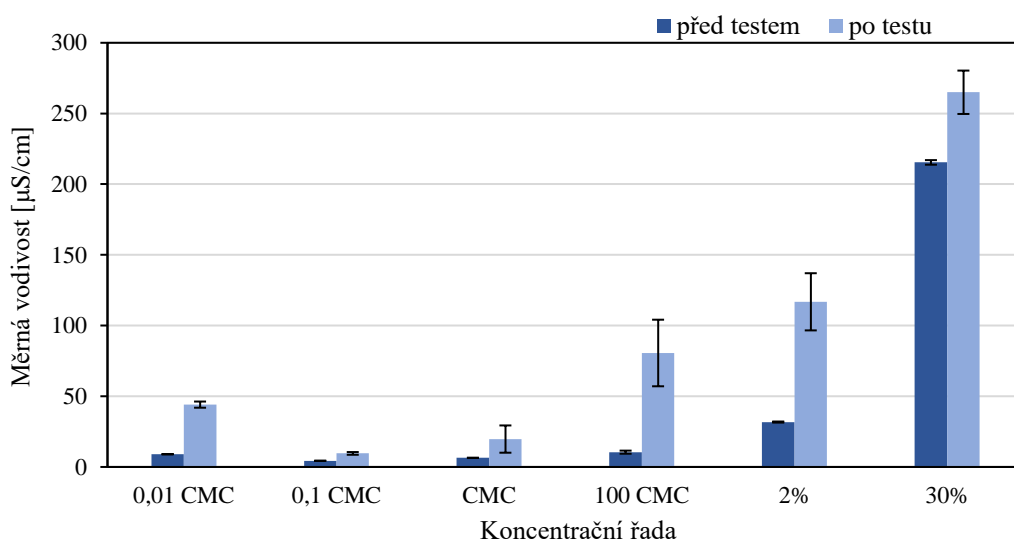
Hodnocení stability roztoku Arkopalu N110 na základě sledování změny pH potvrdilo předpoklad zhoršující se kvality roztoku aktivního média. U jednotlivých testovaných roztoků došlo po čase ke snížení hodnoty pH (obr. 50). Arkopal N110 je kyslíkem okolního vzduchu oxidován a výsledkem je vznik kyselých skupin, což vedlo ke snížení pH. Oxidace probíhá na etylenoxidových skupinách na karboxylovou kyselinu. Pouze v případě roztoku o koncentraci 0,1 CMC je zaznamenán nárůst pH, který mohl být způsoben větší mírou odpařování roztoku, než tomu bylo u ostatních testů, a následně doplněním většího množství čisté vody. Jako problematická se jeví též absence míchadla v nádobě experimentální stanice, v důsledku čehož nejsou roztoky tenzidů promíchávány. Srovnání napříč koncentrační řadou vede k závěru, že čím koncentrovanější roztok, tím dochází k pomalejšímu okyselení, pravděpodobně v důsledku zhoršení rozpustnosti kyslíku v koncentrovanějším roztoku Arkopalu N110.





**Obr. 50:** pH pro koncentrační řadu Arkopal N110 před a po (týden) testu

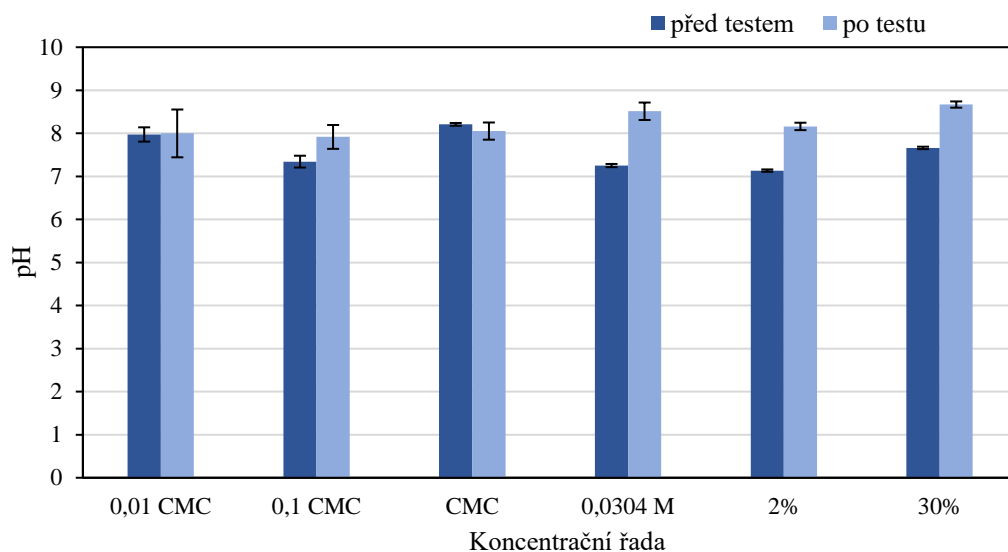
Sledování změny měrné vodivosti (obr. 51) ukázalo, že po proběhnutí FNCT došlo ke zvýšení původních hodnot, což je zapříčiněno zvýšením obsahu rozpuštěných solí v roztoku. Ionty se mohou do roztoku dostat z korodujícího FNCT zařízení, které je v kontaktu s roztokem. Dále je možná sorpce ze vzduchu, např.  $\text{CO}_2$ , protože nádoby s roztoky nebyly hermeticky uzavřeny. Dalším zdrojem iontů může být oxidace na disociovatelné skupiny (oxidace probíhá na etylenoxidových skupinách na karboxylovou kyselinu, která disociuje).



**Obr. 51:** Měrná vodivost pro koncentrační řadu Arkopal N110 před a po (týden) testu

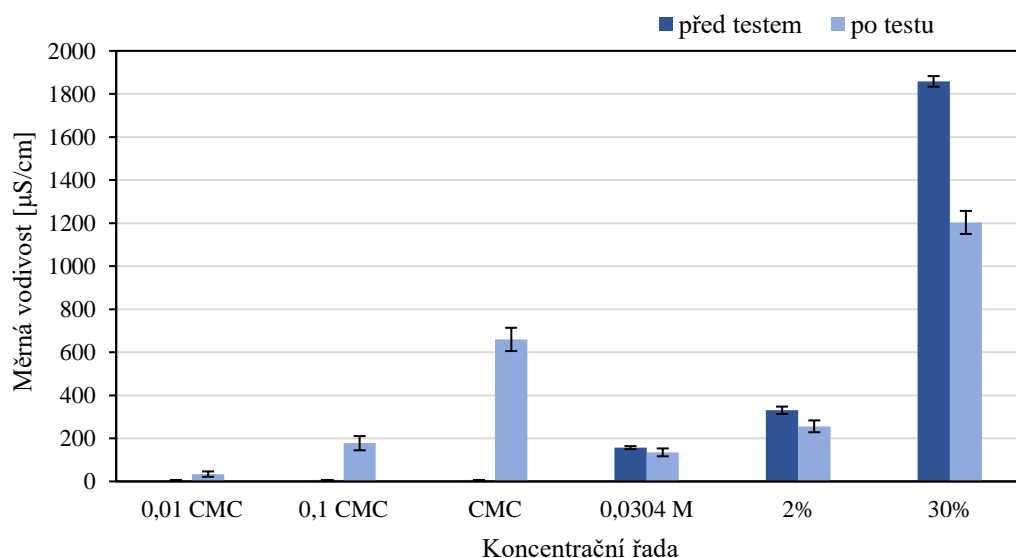
#### 4.7.2 Dehyton PL

Výsledky vyhodnocení stability pro roztoky Dehytonu PL jsou zaznamenány na obr. 52 a 53. U Dehytonu PL byl zaznamenán pouze mírný nárůst pH, což odpovídá rešeršovaným studiím [33]. Konstantní hodnoty byly naměřené též v rámci celé testované koncentrační řady, na rozdíl od Arkopal N110, kde byly výrazně odlišnější hodnoty pH při různých koncentracích.



**Obr. 52:** pH pro koncentrační řadu Dehytonu PL před a po (týden) testu

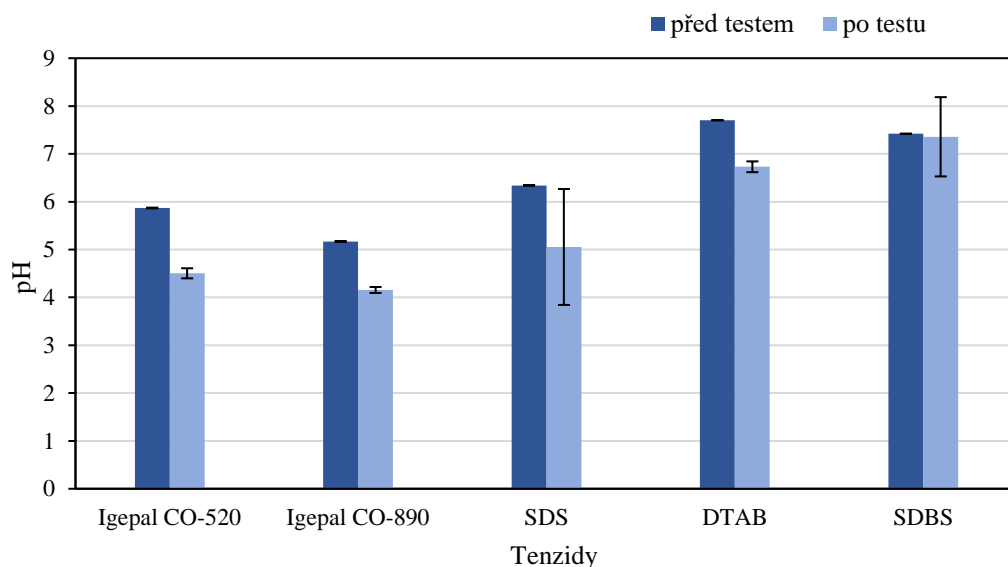
Vývoj změny měrné vodivosti po testu se po překročení CMC změnil. Při koncentracích do CMC docházelo po testu k nárůstu měrné vodivosti; po překročení naopak k poklesu, nabízí se tak souvislost se vznikem micel při koncentraci nad CMC. V případě koncentrací 0,0304 M a 2% se však jedná o pokles malý. Výrazný pokles je zaznamenán při 30% koncentraci.



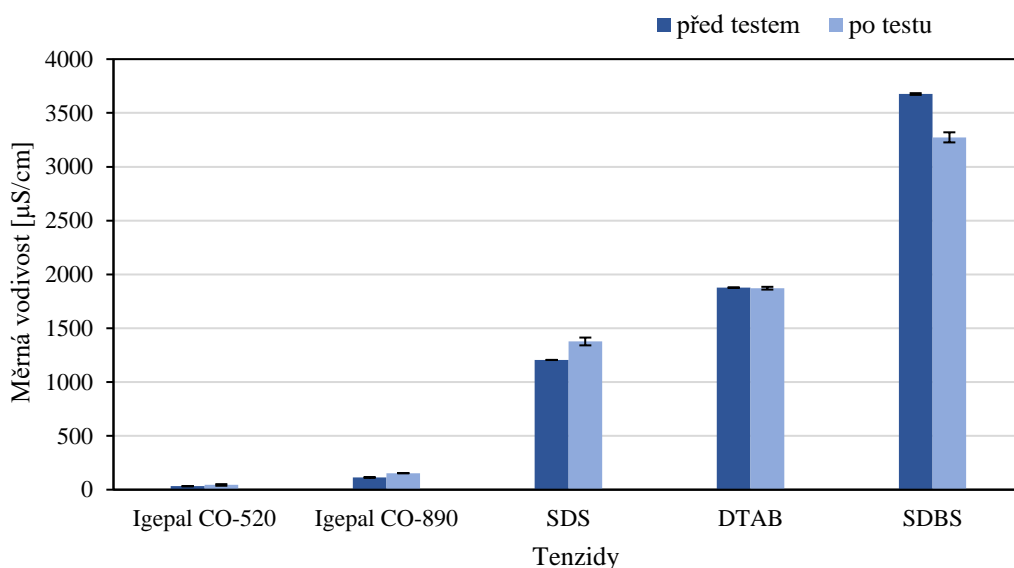
**Obr. 53:** Měrná vodivost pro koncentrační řadu Dehytonu PL před a po (týden) testu

#### 4.7.3 Další používané tenzidy

Stejných výsledků jako v případě Arkopalu N110 bylo dosaženo i u jiných typů tenzidů (obr. 54 a 55). V případě Igepalu jde strukturně o stejné typy jako Arkopal N110, pouze s jiným počtem jednotek, principiálně se tak jedná o stejný mechanismus degradace. Téměř beze změny pH proběhlo testování SDBS. Hodnoty měrné vodivosti se po čase testování výrazně nezměnily, což lze přisuzovat menším korozním účinkům.



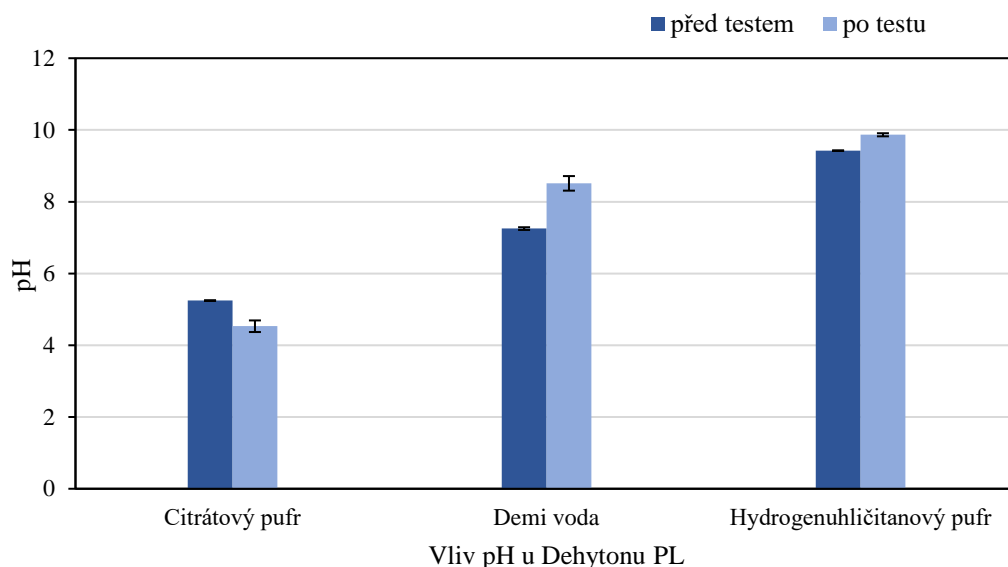
**Obr. 54:** pH dalších používaných roztoků tenzidů o koncentraci  $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  před a po (týden) testu



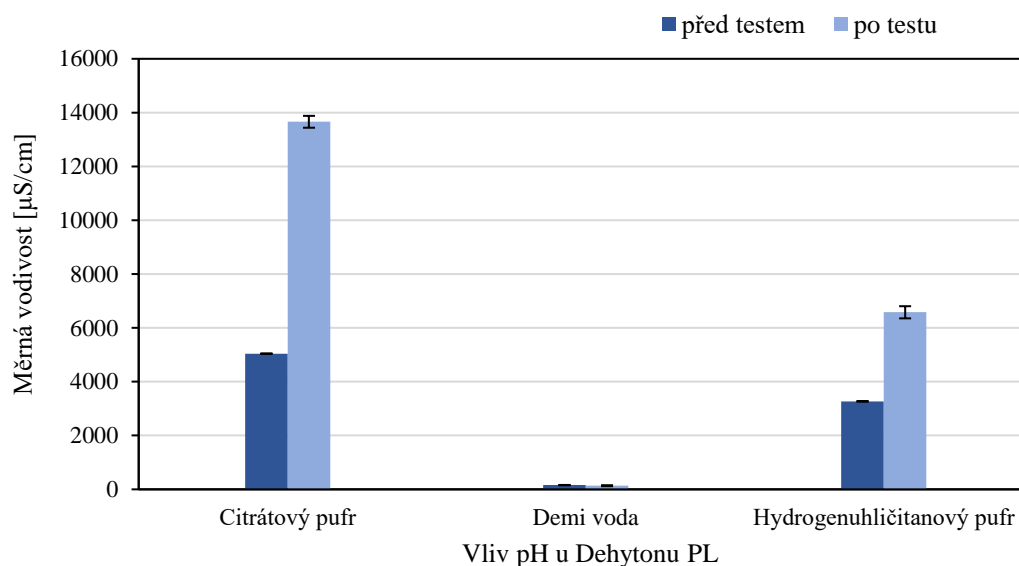
**Obr. 55:** Měrná vodivost dalších používaných roztoků tenzidů o koncentraci  $0,0304 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  před a po (týden) testu

#### 4.7.4 Stabilita roztoku Dehytonu PL s ohledem na přípravu v pufrch

Podobně jako u vodných roztoků Dehytonu PL nebyla změna pH tak výrazná ani v případě roztoků pufrů (obr. 56). U citrátového pufru ale došlo k mírnému poklesu. Výraznější změna nastala v měrné vodivosti (obr. 57), kde došlo k velkému nárůstu oproti vodnému roztoku při pH okolo 7. Nižší a vyšší hodnoty pH v závislosti na typu pufru (tedy při pH mimo izoelektrický bod, kdy je aktivní složka Dehytonu PL kladně nebo záporně nabitá) mají během testování větší korozní účinky na zařízení, což bylo po ukončení testu zjevné (nádoby na roztoky tenzidů byly velmi zaneseny) a to především v případě kyselého prostředí, které má výrazně negativní vliv na zařízení.



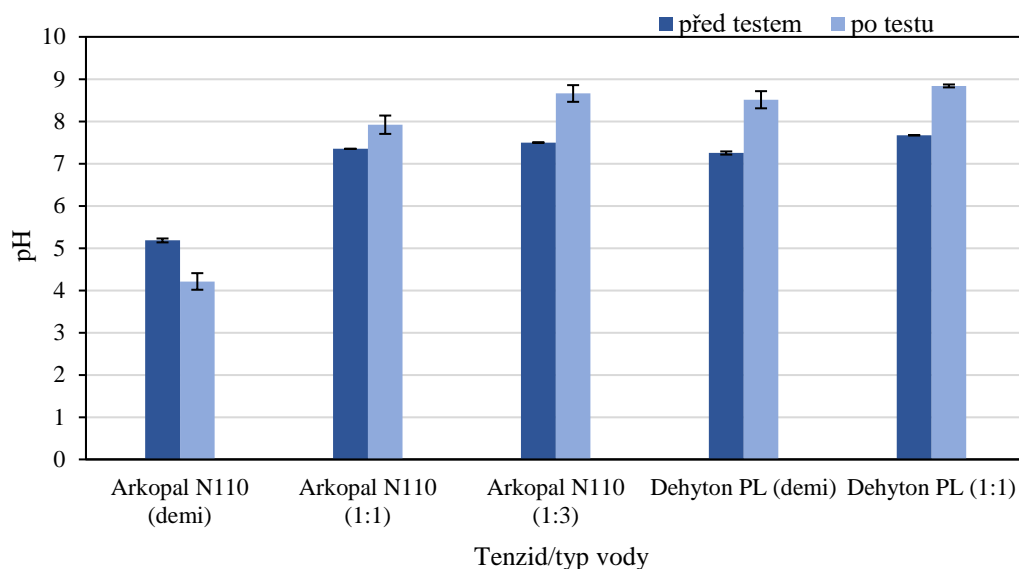
**Obr. 56:** pH roztoků Dehytonu PL v pufrch a demi vodě před a po (týden) testu



**Obr. 57:** Měrná vodivost roztoků Dehytonu PL v pufrch a demi vodě před a po (týden) testu

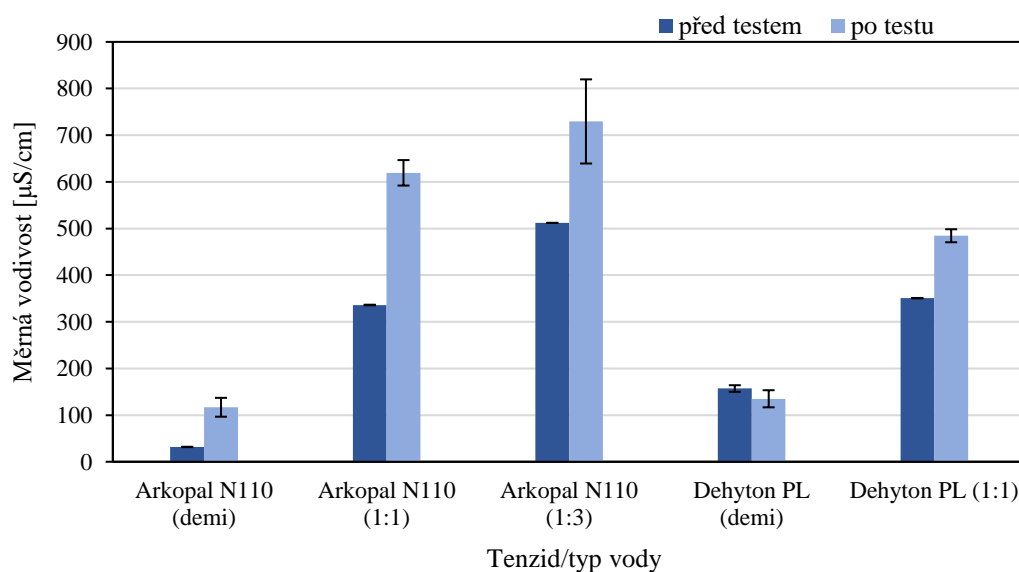
#### 4.7.5 Stabilita roztoků tenzidů s ohledem na typ vody používané k přípravě

Vliv typu vody na stabilitu Dehytonu PL nebyl zaznamenán. V případě Arkopalu N110 je zaznamenána jasná změna. Oproti čisté demineralizované vodě došlo u směsi po čase k nárůstu pH, změna byla výraznější při větším podílu kohoutkové vody ve směsi. Záznam výsledků je zobrazen na obr. 58.



**Obr. 58:** pH roztoků tenzidů s ohledem na typ vody používané k přípravě (demineralizovaná/kohoutková voda) před a po (týden) testu

Na obr. 59 jsou znázorněny změny měrné vodivosti. U Arkopalu N110 se zachovává vzrůstající vývoj měrné vodivosti po čase testování. U Dehytonu PL je ve směsné vodě zaznamenán nárůst oproti poklesu v čisté demineralizované vodě. Jedná se však o pokles minimální a v rámci stanovené odchylky jde spíše o hodnoty konstantní.

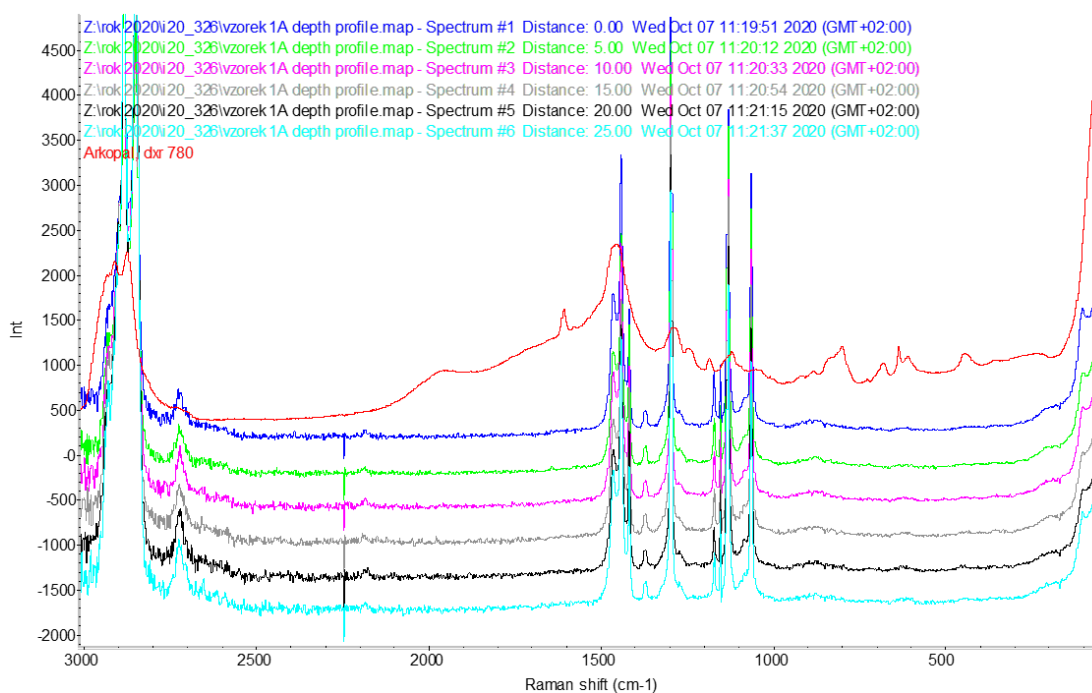


**Obr. 59:** Měrná vodivost roztoků tenzidů s ohledem na typ vody používané k přípravě (demineralizovaná/kohoutková voda) před a po (týden) testu

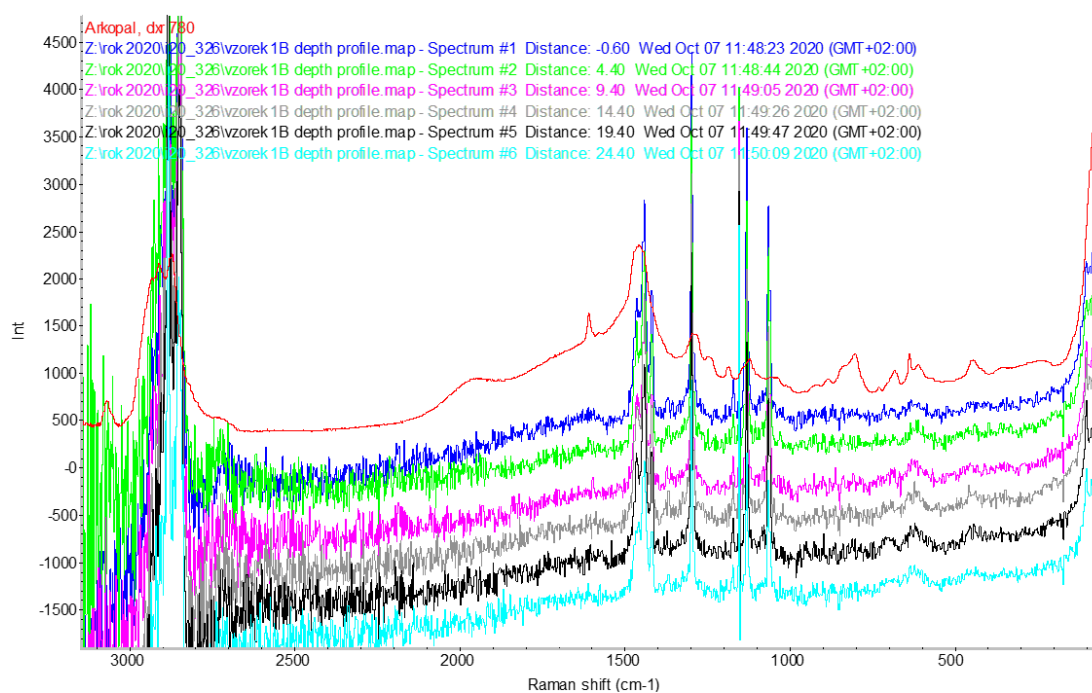
#### 4.8 Ramanova a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Ramanova a infračervená spektra jsou uvedena na obr. 60–62 a v tab. 13 a 14 jsou zaznamenány charakteristické absorpční pásy pro Arkopal N110 a testované vzorky HDPE: 1A (hladký okraj lomové plochy), 1B (střední zvrásněná část lomové plochy) a 2 (podélný řez). Ramanova spektra vzorků 1 jsou rozkmitaná, protože se jedná o lomové plochy. Větší míra rozkmitání je vidět u vzorků 1B, neboť jde o střední zvrásněnou část. Porovnání spektra

Arkopalu N110 se spektra testovaných vzorků HDPE ukázalo, že některé charakteristické absorpční pásy se vyskytují pouze ve spektru Arkopalu N110. Pro příklad lze uvést pásy  $1290\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$  a  $880\text{--}790\text{ cm}^{-1}$ , které jsou odezvou na přítomnost aromátů. V oblastech  $1150\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$  a  $1140\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  lze pozorovat odezvu kyslíkaté funkční skupiny  $-\text{O}-$ , kterou obsahují molekuly Arkopalu N110. Absence těchto charakteristických absorpčních pásů ve spektrech vzorků HDPE vede k závěru, že v žádném ze spekter nebyl Arkopal N110 detekován. Vysvětlení lze nalézt v principu nakládání se zkušebními tělesy po experimentech, která byla vždy důkladně oplachována, což mohlo zapříčinit vymytí Arkopalu N110.



**Obr. 60:** Ramanova spektra pro HDPE vzorky 1A a Arkopal N110 (červená křivka)

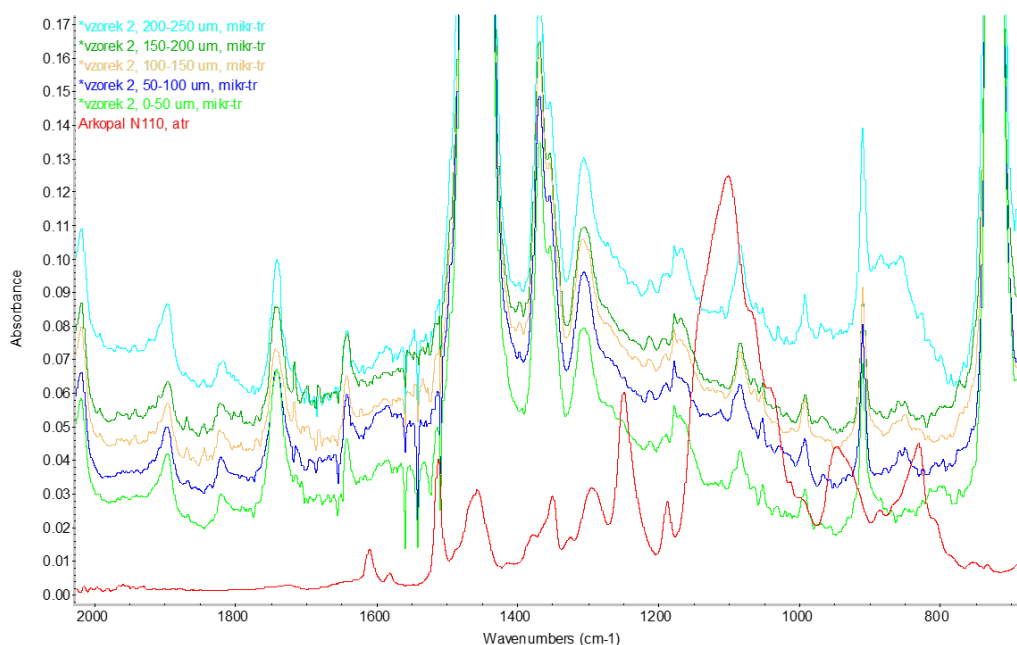


**Obr. 61:** Ramanova spektra pro HDPE vzorky 1B a Arkopal N110 (červená křivka)

**Tab. 13:** Charakteristické absorpční pásy a odpovídající funkční skupiny vyskytující se v Ramanovu spektru Arkopalu N110 s porovnáním s pásy vyskytujícími se v Ramanových spektrech vzorků HDPE (1A a 1B) po expozici Arkopalu N110

Přiřazení*	Funkční skupina	Arkopal N110		Vzorky 1A a 1B	
		Vlnočet pásu [cm <sup>-1</sup> ]	Doplňkový pás [cm <sup>-1</sup> ]	Vlnočet pásu [cm <sup>-1</sup> ]	Doplňkový pás [cm <sup>-1</sup> ]
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	-CH <sub>2</sub> -	2880–2835	1480–1385	2880–2835	1480–1385
v(C=C)	Ar	1525–1470	1465–1430	–	–
δ(CH <sub>2</sub> )	-CH <sub>2</sub> -	1480–1440	1305–1295	1480–1440	1305–1295
δ <sub>d</sub> (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>3</sub>	1470–1440	1395–1340	1470–1440	1395–1340
δ(COH)	ROH	1350–1260	1260–1030	–	–
δ(CH <sub>2</sub> )	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	1305–1295	1100–1040	1305–1295	1100–1040
δ(CH)	Ar, 1,4-disubstit.	1290–1130	880–790	–	–
v <sub>as</sub> (COC)	-O-	1150–1060	1140–900	–	–

\* Vibrační kmity: v – valenční, δ – deformační, as – antisymetrický, s – symetrický, d – degenerovaný



**Obr. 62:** FTIR spektra pro HDPE vzorky 2 a Arkopal N110 (červená křivka)

**Tab. 14:** Charakteristické absorpční pásy a odpovídající funkční skupiny vyskytující se ve FTIR spektru Arkopalu N110 s porovnáním s pásy vyskytujícími se ve FTIR spektrech vzorků HDPE (vzorek 2) po expozici Arkopalu N110

Přiřazení*	Funkční skupina	Arkopal N110		Vzorky 2	
		Vlnočet pásu [cm <sup>-1</sup> ]	Doplňkový pás [cm <sup>-1</sup> ]	Vlnočet pásu [cm <sup>-1</sup> ]	Doplňkový pás [cm <sup>-1</sup> ]
v(C=C)	Ar	1525–1470	1465–1430	–	–
δ(CH <sub>2</sub> )	-CH <sub>2</sub> -	1480–1440	1305–1295	1480–1440	1305–1295
δ <sub>d</sub> (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>3</sub>	1470–1440	1395–1340	1470–1440	1395–1340
δ(COH)	ROH	1350–1260	1260–1030	–	–
δ(CH <sub>2</sub> )	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	1305–1295	1100–1040	1305–1295	1100–1040
δ(CH)	Ar, 1,4-disubstit.	1290–1130	880–790	–	–
v <sub>as</sub> (COC)	-O-	1150–1060	1140–900	–	–
skeletální	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	900–800	750–720	900–800	750–720

\* Vibrační kmity: v – valenční, δ – deformační, as – antisymetrický, s – symetrický, d – degenerovaný

## 5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo vyhodnocení vlivu tenzidů na odolnost vysokohustotního polyethylenu (HDPE) vůči porušování mechanickým napětím s vlivem agresivního prostředí (ESC) metodou Full Notch Creep Test (FNCT). Testováno bylo několik proměnných parametrů FNCT: koncentrace vybraných tenzidů, ligamentální napětí, různé typy tenzidů, pH připraveného aktivního prostředí a typ vody používané k přípravě roztoků tenzidů. Vliv koncentrace byl studován u dvou typů tenzidů, Arkopal N110 a Dehyton PL. U obou typů bylo největšího poklesu časů do porušení dosaženo mezi koncentracemi 0,01 CMC až CMC. U Arkopalu N110 bylo velkého zrychlení dosaženo také při nejvyšší testované koncentraci 30%. V rozmezí CMC a standardně používané 2% koncentrace Arkopalu N110 se výsledné časy do porušení výrazně neměnily. Taktéž u Dehytonu PL zvýšení koncentrace nad CMC již nepřineslo výrazné změny v časovém průběhu testu. To dává možnost pracovat při nižších koncentracích roztoků tenzidů a zajistit tak nižší ekonomické náklady na přípravu, menší korozní účinky na testovací FNCT stanice a též snížení ekologických dopadů méně koncentrovaných roztoků tenzidů.

Pro vyhodnocení vlivu ligamentálního napětí byly testovány tři hodnoty napětí, 3,5 MPa, 4,0 MPa a 4,5 MPa. Zvýšení ligamentálního napětí při testu FNCT přináší kratší časy do lomu. Vyšší napětí však vede k tvárnějšímu lomu, který probíhá rychleji ve srovnání s křehkým lomem při nižších hodnotách napětí. Pro FNCT však není žádoucí dosáhnout tvárného porušení, protože to by nedostatečně vystihovalo princip dlouhodobého selhání HDPE materiálu, kde se setkáváme s pomalým růstem trhliny vedoucím ke křehkému lomu. Pro posouzení životnosti tohoto materiálu je třeba volit takové podmínky, které zachycují křehké selhání.

Testováno bylo celkem sedm různých typů tenzidů. Zastoupeny byly typy neionogenní – Igepal CO-520, Arkopal N110, Igepal CO-890, i ionogenní – SDS, SDBS, DTAB, Dehyton PL. Srovnání nonylfenylpolyetylen glykolů (Igepal CO-520, Arkopal N110, Igepal CO-890) ukázalo, že vyšší molekulová hmotnost řízená vyšším počtem etylenoxidových jednotek v řetězci urychluje čas do porušení HDPE. Obecně, nejvyšší odolnosti HDPE bylo dosaženo v roztoku Igepalu CO-520, naopak nejrychlejšího porušení bylo dosaženo s roztoky SDBS a Dehytonu PL. Obecně byl vyvozen závěr, že ionogenní typy tenzidů vyvolávají rychlejší porušení HDPE materiálů ve srovnání s neionogenními.

Z výsledků měření vlivu pH připraveného aktivního prostředí, který byl testován na amfoterním Dehytonu PL, lze konstatovat, že pH roztoku Dehytonu PL nemá výrazný vliv na čas do porušení HDPE. Poslední studovaný parametr, typ vody používané k přípravě roztoků, ukázal, že míra vlivu se odvíjí od testovaných typů tenzidů. V případě měření v roztoku Dehytonu PL nebyl zaznamenán vliv na výsledný čas do porušení. Jinak je tomu u roztoku Arkopalu N110, kde byl zaznamenán pokles času do porušení se zvyšujícím se podílem kohoutkové vody ve směsi.

Ke stanovení rychlosti rozevírání vrubu byly využity křivky rozevření vrubu v čase. Změny rychlostí rozevírání vrubu v rámci sledovaných parametrů korespondují s výslednými časy do porušení. U roztoku Arkopalu N110 bylo zaznamenáno 1,5násobné zrychlení rozevírání vrubu v rámci studovaného zvýšení koncentrace z 0,01 CMC na standardní 2%. V případě



Dehytonu PL to bylo 4násobné zrychlení. Zvýšením napětí bylo u Arkopalu N110 docíleno zvýšení rychlosti rozevírání vrubu 1,6×, za stejných podmínek v Dehytonu PL 1,5×. U obou proměnných parametrů bylo větších rychlostí dosaženo u roztoků Dehytonu PL. Vyhodnocené rychlosti rozevírání vrubu se shodují se stanovenými časy do lomu i pro ostatní sledované parametry vlivu. Pouze v případě SDS byla vyhodnocena nižší rychlost, než bylo očekáváno s ohledem na čas do lomu. Podobně je tomu též v případě rychlosti vyhodnocené pro roztok Dehytonu PL o pH ~ 9,4, kde byla očekávána nižší rychlost.

Pro ESC je charakteristický křehký lom, proto je vhodné pracovat při FNCT s takovými podmínkami, které budou nejvíce odpovídat křehkému lomu. Zhodnocení křehkého/tvárného chování při lomu bylo provedeno mikroskopickou analýzou morfologie výsledných lomových ploch. Na všech snímcích lze pozorovat vývoj plastického centrálního vazů, charakterizující tvárný lom, do kterého přechází původní pomalé šíření trhliny, tedy křehké selhání, rozeznatelné díky hladšímu charakteru povrchu. V důsledku zmenšování průřezové plochy během FNCT, a tedy postupně zvyšujícího se napětí, dochází v konečné fázi vždy k přechodu z počátečního křehkého šíření trhliny na tvárné porušení. Na výsledných lomových plochách tak lze pozorovat charakteristické rysy jak křehkého tak tvárného porušení. K důkladnějšímu posouzení než je čistá obrazová analýza může posloužit vyhodnocení podílu plastické zóny z celkové plochy ligamentu.

Hodnocení stability roztoku Arkopalu N110 na základě sledování změny pH potvrdilo předpoklad zhoršující se kvality, zaznamenané snížením pH. Podobných výsledků jako v případě Arkopalu N110 bylo dosaženo i u jiných typů tenzidů. U Dehytonu PL byl zaznamenan pouze mírný nárůst pH. Výrazná změna nenastala ani v případě přípravy v pufrech. Vliv typu vody na stabilitu Dehytonu PL nebyl zaznamenan, v případě Arkopalu N110 došlo u směsí oproti čisté demineralizované vodě k nárůstu pH. Sledování změny měrné vodivosti ukázalo, že po proběhnutí FNCT došlo ke zvýšení původních hodnot, lze tak potvrdit korozivní účinky tenzidů. Protože nejsou nádoby s roztoky hermeticky uzavřeny, hraje roli také sorpce CO<sub>2</sub> ze vzduchu, disociace ionogenních tenzidů, oxidace na disociovatelné skupiny.

Pomocí Ramanovy spektroskopie a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací byla provedena detekce tenzidů na povrchu a pod povrchem zkušebních těles. Sledovaným tenzidem byl Arkopal N110. V žádném z naměřených spekter nebyl Arkopal N110 detekován.

## 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LIN, L. a. S. ARGON. Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*. 1994, **29**(2), 294-323. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF01162485
- [2] AMJADI, Mohammad a Ali FATEMI. Creep behavior and modeling of high-density polyethylene (HDPE). *Polymer Testing*. 2021, **94**. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2020.107031
- [3] PEACOCK, Andrew J. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. New York: Marcel Dekker, 2000. ISBN 0-8247-9546-6.
- [4] KAWAGUCHI, Takafumi, Hiroyuki NISHIMURA, Keiichi KASAHARA, Takashi KURIYAMA a Ikuo NARISAWA. *Environmental stress cracking (ESC) of plastics caused by non-ionic surfactants*. 2003, **43**(2), 419-430. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.10034
- [5] NITTA, Koh-hei a Hirohito MAEDA. Creep behavior of high density polyethylene under a constant true stress. *Polymer Testing*. 2010, **29**(1), 60-65. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2009.09.005
- [6] WRIGHT, D. C. *Environmental Stress Cracking of Plastics*. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 1996. ISBN 1-85957-064-X.
- [7] CHENG, Joy J., Maria A. POLAK a Alexander PENLIDIS. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. *Tunnelling and Underground Space Technology*. 2011, **26**(4), 582-593. ISSN 08867798. Dostupné z: doi:10.1016/j.tust.2011.02.003
- [8] SCHILLING, M., M. BÖHNING, H. OEHLER, I. ALIG a U. NIEBERGALL. Environmental stress cracking of polyethylene high density (PE-HD) induced by liquid media - Validation and verification of the full-notch creep test (FNCT). *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2017, **48**(9), 846-854. ISSN 09335137. Dostupné z: doi:10.1002/mawe.201700065
- [9] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [10] PE - Polyetylén. *RESINEX* [online]. [cit. 2020-11-13]. Dostupné z: <https://www.resinex.cz/polymerove-typy/pe.html>
- [11] NEZBEDOVÁ, E., P. HUTAŘ, M. ZOUHAR, Z. KNĚSL, J. SADÍLEK a L. NÁHLÍK. The applicability of the Pennsylvania Notch Test for a new generation of PE pipe grades. *Polymer Testing*. 2013, **32**(1), 106-114. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2012.09.009
- [12] SPALDING, Mark A. a Ananda M. CHATTERJEE. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*. USA: Wiley, 2017. ISBN 9781119159773. Dostupné z: doi:10.1002/9781119159797

- [13] BÁLKOVÁ, Radka. *Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy [elearningové texty]: Morfologie polymerů* [online]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů [cit. 2020-11-13]. Dostupné z: <https://moodle.vutbr.cz/course/view.php?id=212682>
- [14] ŠMIDRKAL, Jan. TENZIDY A DETERGENTY DNES. *Chemické listy*. Praha, 1999, **93**, 421-427.
- [15] ROSEN, Milton J. a Joy T. KUNJAPPU. *Surfactants and interfacial phenomena*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012. ISBN 978-0-470-54194-4.
- [16] FAINERMAN, V.B., D. MÖBIUS a R. R. MILLER. *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2001. ISBN 0 444 50962 3.
- [17] ATTWOOD, D. a A.T. FLORENCE. *Surfactant Systems: Their chemistry, pharmacy and biology*. New York: Chapman and Hall, 1983. ISBN 978-94-009-5775-6.
- [18] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vyd. 4. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002. ISBN 80-708-0475-0.
- [19] KANG, Kye-Hong, Hong-Un KIM a Kyung-Hee LIM. Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic potentials of micellization of anionic ammonium dodecyl sulfate and cationic octadecyl trimethyl ammonium chloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001, **189**(1-3), 113-121. ISSN 09277757. Dostupné z: [doi:10.1016/S0927-7757\(01\)00577-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00577-5)
- [20] PORTER, M.R. *Handbook of Surfactants*. Boston: Springer, 1991. ISBN 978-1-4757-1293-3. Dostupné z: [doi:10.1007/978-1-4757-1293-3](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1293-3)
- [21] SCHILLING, Markus, Ute NIEBERGALL a Martin BÖHNING. Full notch creep test (FNCT) of PE-HD – Characterization and differentiation of brittle and ductile fracture behavior during environmental stress cracking (ESC). *Polymer Testing*. 2017, **64**, 156-166. ISSN 01429418. Dostupné z: [doi:10.1016/j.polymertesting.2017.09.043](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.09.043)
- [22] BROWN, N. A fundamental theory for slow crack growth in polyethylene. *Polymer*. 1995, **36**(3), 543-548. ISSN 00323861. Dostupné z: [doi:10.1016/0032-3861\(95\)91563-M](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91563-M)
- [23] ROTTLER, Jörg a Mark O. ROBBINS. Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers. *Physical Review E*. 2003, **68**(1). ISSN 1063-651X. Dostupné z: [doi:10.1103/PhysRevE.68.011801](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.011801)
- [24] PINTER, Gerald, Markus HAAGER a Reinhold W. LANG. Influence of nonylphenol–polyglycol–ether environments on the results of the full notch creep test. *Polymer Testing*. 2007, **26**(6), 700-710. ISSN 01429418. Dostupné z: [doi:10.1016/j.polymertesting.2007.01.010](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.01.010)
- [25] GRELLMANN, Wolfgang a Beate LANGER. *Deformation and Fracture Behaviour of Polymer Materials*. Springer, 2017. ISBN 978-3-319-41879-7. Dostupné z: [doi:10.1007/978-3-319-41879-7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41879-7)

- [26] MESSIHA, Mario, Andreas FRANK, Thomas KOCH, Florian ARBEITER a Gerald PINTER. Effect of polyethylene and polypropylene cross-contamination on slow crack growth resistance. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2020, **25**(8), 649-666. ISSN 1023-666X. Dostupné z: doi:10.1080/1023666X.2020.1833143
- [27] NEZBEDOVÁ, E., B. VLACH a P. LANGER. Strain behaviour of pipes material under dynamic load. *Engineering MECHANICS*. 2004, **11**(5), 325 – 328.
- [28] ANDENA, Luca, Leonardo CASTELLANI, Andrea CASTIGLIONI, Andrea MENDOGNI, Marta RINK a Francisco SACCHETTI. Determination of environmental stress cracking resistance of polymers: Effects of loading history and testing configuration. *Engineering Fracture Mechanics*. 2013, **101**, 33-46. ISSN 00137944. Dostupné z: doi:10.1016/j.engfracmech.2012.09.004
- [29] SCHILLING, Markus, Ute NIEBERGALL, Niklas MARSCHALL, Ingo ALIG a Martin BÖHNING. A phenomenological criterion for an optical assessment of PE-HD fracture surfaces obtained from FNCT. *Polymer Testing*. 2021, **94**. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2020.107002
- [30] Kratochvilla, Thomas, Dragaun, Heinz a Muschik, Heinz. *Determination of slow crack growth with media-tensile creep tests: Influencing parameters and comparability*. 17th Austrian Polymer Meeting. 2005.
- [31] FLEISSNER, M. *Experience with a full notch creep test in determining the stress crack performance of polyethylenes*. 1998, **38**(2), 330-340. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.10194
- [32] QIAN, R., X. LU a N. BROWN. The effect of concentration of an environmental stress cracking agent on slow crack growth in polyethylenes. *Polymer*. 1993, **34**(22), 4727-4731. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(93)90708-I
- [33] Zanzinger, Helmut, Gerets, Britta, Engelsing, Kurt, Hausmann, Sebastian a Wenzel, Mirko. (2015). *Determination of the Stress Cracking Resistance of HDPE Geomembranes by using Accelerated Test Methods*.
- [34] GUO, Xiaowen, Zongming RONG a Xugen YING. Calculation of hydrophile–lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, **298**(1), 441-450. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2005.12.009
- [35] KOTLÍK, Petr. Možnosti použití micelárních koloidů a mikroemulzí při restaurování památek. *Chemické listy*. Praha, 2014, **108**, 1113–1118.
- [36] JIANG, Yanwen, Yiping LUO, Hongjuan REN a Dan WEI. Effect of Surfactant HLB Value on Settlement Stability of Magnetorheological Fluid. *OALib*. 2018, **05**(11), 1-6. ISSN 2333-9721. Dostupné z: doi:10.4236/oalib.1105004

- [37] PROVERBIO, Z.E., S.M. BARDAVID, E.L. ARANCIBIA a P.C. SCHULZ. Hydrophile–lipophile balance and solubility parameter of cationic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003, **214**(1-3), 167-171. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-7757(02)00404-1
- [38] N,N-Dimethyldodecylamine N-oxide solution. *Merck* [online]. [cit. 2021-4-27]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/nndimethyldodecylaminenoxidesolution22940164320511?lang=en@ion=CZ>
- [39] Dodecylsulfát sodný. *Merck* [online]. [cit. 2021-4-27]. Dostupné z: [https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Dodecyl-sulfate-sodium-salt,MDA\\_CHEM-822050](https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Dodecyl-sulfate-sodium-salt,MDA_CHEM-822050)
- [40] Sodium dodecylbenzenesulfonate. *Merck* [online]. [cit. 2021-4-27]. Dostupné z: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/sodiumdodecylbenzenesulfonate348482515530011?lang=en@ion=CZ&gclid=EAIaIQobChMI5KnuuMee8AIVi853Ch0AsQRiEAAYASAAEgKtAfD\\_BwE](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/sodiumdodecylbenzenesulfonate348482515530011?lang=en@ion=CZ&gclid=EAIaIQobChMI5KnuuMee8AIVi853Ch0AsQRiEAAYASAAEgKtAfD_BwE)
- [41] Dodecyltrimethylammonium bromide. *Merck* [online]. [cit. 2021-4-27]. Dostupné z: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d8638?lang=en@ion=CZ&gclid=EAIaIQobChMI6JvJ\\_8ye8AIVCqh3Ch3jZApiEAAYASAAEgKThvD\\_BwE](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d8638?lang=en@ion=CZ&gclid=EAIaIQobChMI6JvJ_8ye8AIVCqh3Ch3jZApiEAAYASAAEgKThvD_BwE)
- [42] Data získaná od kolegyně Bc. Elišky Křivánkové, stanovená v rámci její probíhající diplomové práce

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ESC	porušení vlivem okolního prostředí (angl. environmental stress cracking)
PE	polyetylen
SCG	pomalý růst trhliny (angl. slow crack growth)
HDPE	PE s vysokou hustotou
FNCT	Full Notch Creep Test
MW	molekulová hmotnost
MWD	distribuce molekulové hmotnosti
ULDPE	PE s velmi nízkou hustotou
LDPE	PE s nízkou hustotou
LLDPE	lineární PE s nízkou hustotou
MDPE	PE se střední hustotou
HMW-HDPE	PE s vysokou molekulovou hmotností
UHMW-HDPE	PE s ultravysokou molekulovou hmotností
PAL	povrchově aktivní látky
HLB	hydrofilní-lipofilní rovnováha
CMC	kritická micelární koncentrace
aq	vodný roztok
CTOD	posun čela trhliny (angl. crack tip opening displacement)
$\delta$	posun čela trhliny (angl. crack tip opening displacement)
$\delta'$	rychlost CTOD
da/dt	rychlost pomalého růstu trhliny
A	materiálový parametr
m	materiálový parametr
$K_I$	faktor intenzity napětí
RCP	rychlé šíření trhliny (angl. rapid crack propagation)
ESCR	odolnost vůči ESC (angl. environmental stress cracking resistance)
$\sigma_F$	napětí křehkého lomu
$\sigma_T$	ideální napětí pro spojovací molekuly
$\sigma_{VW}$	ideální napětí pro van der Waalovy vazby
$f_T$	zlomek interlamelární oblasti
C	koncentrace napětí

$M_w$	hmotnostní průměrná molekulová hmotnost
SCB	krátké boční větve (angl. short chain branching)
PENT	Pennsylvanian Edge Notch Test
$t_i$	čas do iniciace trhliny
$t_f$	čas do selhání
SHT	Strain Hardening Test
CRB	Cracked Round Bar Test
DNCT	Double Notch Creep Test
RNCT	Round Notch Creep Test
MI	index toku taveniny
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
NMR	nukleární magnetická rezonance
GPC	gelová permeační chromatografie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
SDS	dodecylsulfát sodný
SDBS	dodecylbenzensulfonát sodný
DTAB	dodecyltrimetylamonium bromid
$R^2$	hodnota spolehlivosti lineární závislosti
POM	polarizační optický mikroskop
$\nu$	valenční
$\delta$	deformační
as	antisymetrický
s	symetrický
d	degenerovaný