

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

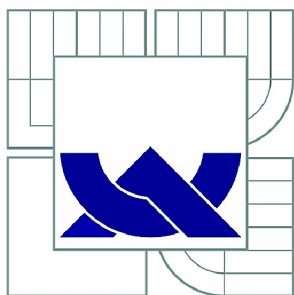
VLIV DETERGENTŮ NA URYCHLENÍ TESTŮ ŽIVOTNOSTI U PE  
TRUBKOVÝCH MATERIÁLŮ.

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

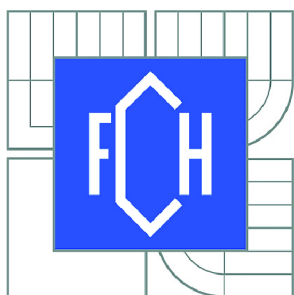
Bc. KRISTÝNA ŠTOLFOVÁ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## VLIV DETERGENTŮ NA URYCHLENÍ TESTŮ ŽIVOTNOSTI U PE TRUBKOVÝCH MATERIÁLŮ.

INFLUENCE OF DETERGENTS ON THE ACCELERATED LIFETIME TESTS OF PE PIPES  
GRADES.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. KRISTÝNA ŠTOLFOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. EVA NEZBEDOVÁ, CSc.

BRNO 2012





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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0644/2011</b>	Akademický rok: <b>2011/2012</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Kristýna Štolfová</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.</b>	
Konzultanti:	RNDr. Jiří Tocháček, CSc.	

### Název diplomové práce:

Vliv detergentů na urychlení testů životnosti u PE trubkových materiálů.

### Zadání diplomové práce:

Cílem této diplomové práce je studovat vliv různých detergentů (Arcopal N 100, N 110, Igepal..), na životnost dvou PE tříd PE 100 a PE 100RC. Životnost se odhaduje pomocí FNCT. Úkolem je odpovědět na otázku, zda je urychlení fyzikální nebo chemický proces.

### Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Kristýna Štolfová  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.  
Vedoucí práce

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

V Brně, dne 15.1.2012

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato diplomové práce se zabývá studiem životnosti PE trubkových materiálů. Ke stanovení životnosti využívá jednoho ze standardních urychlených testů (Full Norch Creep test). Hlavním cílem práce je posouzení vlivu různých typů detergentů na životnost. Příprava zkušebních těles i postup měření odpovídají příslušnému standardu ISO (ISO 16770: Plastics - Determination of environmental stress cracking (ESC) of Polyethylene (PE) – Full Notch Creep Test (FNCT)). Jako detergent byl použit vzduch, destilovaná voda, Arkopal N 090 a Arkopal N 110.

## **ABSTRACT**

This thesis studies the lifetime of the PE pipes materials. For determination of the lifetime one of the standard accelerated tests (Full Norch Creep test) was used. The main goal is to assess the influence of different types of detergents on lifetime. Specimen preparation and measurement procedure corresponding to the relevant ISO standard (ISO 16770: Plastics – Determination of environmental stress cracking (ESC) of Polyethylene (PE) - Full Notch Creep Test (FNCT)). Air, distilled water, Arkopal N 090 and Arkopal N 110 were used as detergents.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Trubkové materiály, PE, životnost, FNCT, tenzidy.

## **KEY WORDS**

Pipe materials, PE, lifetime, FNCT, surfactants.

ŠTOLFOVÁ, K . Vliv detergentů na urychlení testů životnosti u PE trubkových materiálů.  
Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 85 s.  
Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská 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**

*Poděkování:*

*Chtěla bych poděkovat paní doc. Ing. Eva Nezbedové, CSc. a kolektivu Polymer Institute Brno za pomoc a odborné rady při zpracování této diplomové práce a za čas strávený konzultacemi.*

## OBSAH

1	ÚVOD.....	8
	CÍL PRÁCE .....	10
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	10
2.1	Materiály používané v odvětví plastových trubek.....	10
2.1.1	Typy trubkových materiálů.....	11
2.1.2	Zesíťovaný polyetylen .....	12
2.1.3	Polypropylen .....	13
2.1.4	Polybutylen .....	14
2.1.5	Akrylonitril-butadien-styren.....	14
2.1.6	Trubky vyztužené vlákny .....	14
2.1.7	Vícevrstvé trubky.....	15
2.1.8	Polyamid .....	16
2.1.9	Polyvinylidenfluorid .....	16
2.1.10	Polyuretan.....	16
2.1.11	Etylen-chlortrifluoretylen.....	16
2.2	Polyetylen .....	16
2.2.1	Obecné vlastnosti polyetylenu.....	16
2.2.2	Historie polyetylenu .....	17
2.2.3	Typy polyetylenu .....	18
2.3	Tenzidy .....	19
2.3.1	Charakteristika tenzidů.....	19
2.3.2	Chemická struktura tenzidů .....	22
2.3.3	Rozdělení tenzidů dle iontového charakteru.....	22
2.3.4	Rozpustnost ve vodě.....	23
2.3.5	Micely tenzidů .....	23
2.4	Lomově mechanické metody.....	25
2.4.1	Hodnocení lomového chování z pohledu lomové mechaniky.....	26

2.5	Strukturní metody .....	35
2.5.1	Temperature Rising Elution Fractionation.....	35
2.5.2	Gelová permeační chromatografie .....	37
2.5.3	Infračervená spektroskopie .....	39
2.5.4	Potenciometrie .....	40
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	41
3.1	Cíl práce.....	41
3.2	Současný stav poznání v oblasti vlivu detergentu na životnost stanovenou FNCT testem.....	41
3.2.1	Vliv uměle připraveného vrubu .....	43
3.2.2	Vliv změny teploty .....	43
3.2.3	Vliv várek PE.....	43
3.2.4	Vliv koncentrace.....	43
3.2.5	Vliv teploty.....	44
3.2.6	Vliv koncentrace Igepalu na účinnost roztoku.....	46
3.3	Použitý materiál a jeho charakterizace .....	47
3.4	Detergenty .....	50
3.4.1	Tenzidy .....	50
3.5	Zkušební tělesa.....	50
3.6	Zkušební zařízení.....	51
3.7	Vlastní měření .....	54
3.7.1	FNCT dle ISO 16770.....	54
3.7.2	Faktory ovlivňující měření.....	56
3.7.3	Vliv geometrie zkušebního tělesa na deformační chování .....	56
3.7.4	Vliv vrubu na životnost materiálu .....	61
3.7.5	Vliv prostředí na životnost materiálu .....	64
3.7.6	Hodnocení účinnosti detergentů.....	67
4	Diskuze výsledků.....	75
5	Závěr.....	77

6 Použitá literatura .....	78
PŘÍLOHA 1 .....	81
PŘÍLOHA 2 .....	83
PŘÍLOHA 3 .....	85

## 1 ÚVOD

Od 60 let minulého století se některé typy polymerů, zejména termoplastů, začínají prosazovat v potrubních systémech pro rozvody kapalných a plyných medií. Tradiční materiály jako ocel, litina a keramika začaly být postupně nahrazovány polymerními materiály. Mezi lety 1998 až 2003 došlo k významnému obratu na Evropském trhu s trubkami. Během této doby vzrostl podíl plastových trubek na trhu z 44% na 54%. Nejvýznamnější polymerní materiály používané pro výrobu plastových trubek jsou polyvinylchlorid (PVC) a materiály patřící do skupiny polyolefinů, z nichž se v tomto odvětví nejvíce prosazuje vysokohustotní polyetylen (HDPE). Mezi výhody plastových trubek oproti tradičním materiálům patří odolnost proti korozi, chemikáliím a mikroorganismům. Dále pak možnost „ušít materiál na míru“ podle daných požadavků, zamezení úniků přenášených medií a zejména dlouhá životnost a nižší náklady na dopravu, instalaci a údržbu potrubí. Životnost potrubí, v případě nejnovějších typů polyetylenu, může být na základě provedených zkoušek až 100 let. Dlouhá životnost je ovšem zaručována jen v případě, kdy jsou trubky zatěžovány pouze vnitřním přetlakem. V praxi existují v podstatě dva typy mezních stavů, které omezují životnost plastových potrubí a to křehký lom po dlouhé době provozu, probíhající mechanismem pomalého šíření trhliny (SCG), a rychlé šíření trhliny (RCG) [17]. Odolnost proti uvedeným mezním stavům tvoří základní kritérium pro výběr materiálu na potrubní aplikace.

Mechanismus pomalého šíření křehké trhliny je v podstatě simulován tlakovým testem dle ČSN EN ISO 9080 standardu: „Plastové rozvodné a ochranné potrubní systémy - Stanovení dlouhodobé hydrostatické pevnosti termoplastů ve formě trubek metodou extrapolace.“ Nevýhodami tohoto testu je, že neumožňuje sledovat kinetiku procesu porušování a je časově velmi náročný. Uvážíme-li, že pro vývoj nových resp. modifikovaných typů HDPE je nutné získat tyto výsledky v co možná nejkratším čase. Znamená to hledat urychlené testy se stejnou vypovídací schopností a s možností sledovat kinetiku procesu porušování. Urychlené testy využívají aparátu lomové mechaniky (LM) a sledují vliv defektnosti struktury na životnost a to jak nativního materiálu, tak trubky. Z tohoto pohledu hodnotí odolnost materiálu proti pomalému šíření trhliny (SCG) resp. rychlému šíření trhliny (RCP). N. Brown a jeho spolupracovníci [32] zavedli PENT test (ISO 16241), který umožňuje stanovit životnost materiálu v relativně krátkém čase a za podmínek, které modelují chování materiálu v trubce po dlouhé době provozu. Na základě prací Hessela a Mauera [33] byl zaveden FNCT jako ISO standard (ISO 16770). Tento test modeluje obdobné chování jako PENT navíc používá dalšího urychlujícího činitele a tím je detergent (např. Arkopal nebo Igepal ). Zatímco použití PENT pro stanovení životnosti je rozšířené více v USA

a asijských zemích, zkoušky životnosti dle FNCT jsou dominantní v Evropě. Tento test používá jako urychlující faktor mimo jiné různé detergenty. Problém je, že v závislosti na vnitřním strukturním uspořádání nativního materiálu, dochází k různé rychlosti urychlení. Ve standardu 16770 v odstavci 6.1, který se týká použití detergentu, je sice řečeno, že použití typu detergentu musí být ve zkoušce uvedeno, ale není řečeno, jak různé typy detergentů ovlivňují kinetiku procesu. Dále je v tomto standardu uvedeno, že použití nezestárnutého roztoku může dávat různé výsledky, ale opět není uvedeno jaké. V současné době je realizováno již třetí kolo RRT v rámci ISO TC 61 SC 9, které se zabývá především statistickým hodnocením výsledků mezilaboratorních FNCT testů, stanovením směrodatné odchylky opakovatelnosti a reprodukovatelnost měření. Tyto podklady mají přispět k revizi stávající normy ISO 16770. Otázkou vlivu detergentu na životnost se zabývá řada autorů v odborných publikacích [34,35,36,37]. Nicméně do současnosti není jednoznačně objasněn princip urychlujícího mechanismu (fyzikální vs. chemická reakce). Nebyl ani dostatečně studován vliv stárnutí roztoku na životnost. Těmito otázkami se zabývá předložená diplomová práce.



## CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je studovat vliv různých detergentů (Arkopal N 100, N 110, Igepal..), na životnost dvou PE tříd PE 100 a PE 100RC. Životnost se odhaduje pomocí FNCT. Úkolem je odpovědět na otázku, zda je urychlení fyzikální nebo chemický proces.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Materiály používané v odvětví plastových trubek

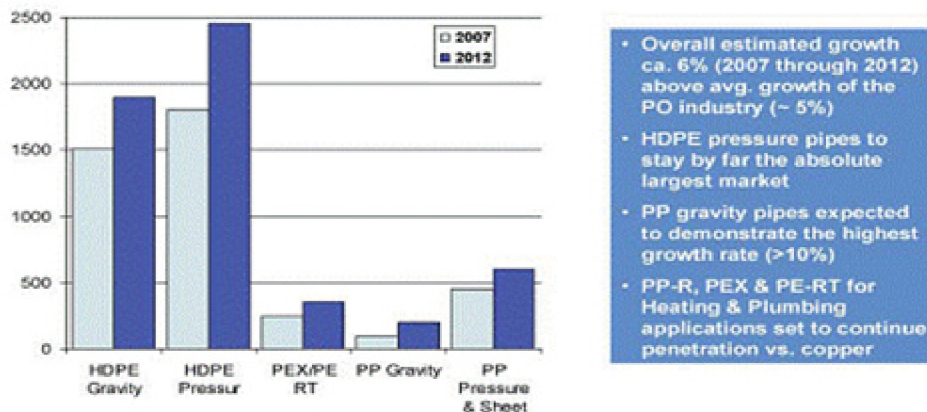
Plastové materiály nahrazují po celém světě tradiční materiály používané pro vodovodní či plynové rozvody již po několik desetiletí. Za posledních 15 let si vydobily zásadní pozici v oblasti trubkových aplikací.

Příčiny výměny jsou vlastnosti plastových materiálů. Mezi jejich základní charakteristiky patří především nízká měrná hmotnost, pružnost a pevnost. Dalšími důvody jsou efektivnost nákladů, dlouhá životnost způsobená chemickou odolností vůči mnoha chemikáliím jako jsou např. kyseliny, zásady či oxidanty. Konečně, plastové potrubní materiály se lépe instalují a vyžadují minimální údržbu.

Na obrázku 1 je zobrazeno předpokládané světové zastoupení využití polyolefinů na výrobu trubek od roku 2007 do roku 2012.

Pro výrobu trubek se musí použít dle normy čistý původní materiál nebo vlastní znovu zpracovatelný materiál ze shodného základního polymeru nebo směs těchto materiálů. Znovu zpracovatelný materiál z trubek s ochranným pláštěm (odstranitelnou vrstvou) se nesmí použít. U trubek s ochranným pláštěm (odstranitelnou vrstvou) se může použít vlastní znovu zpracovatelný materiál ze základní trubky.

V následujících kapitolách se budeme zabývat podrobněji nejpoužívanějšími typy plastových trubek.



Obr. 1: Předpokládané zastoupení použití polyolefinových materiálů na světovém trhu od roku 2007 do roku 2012

## 2.1.1 Typy trubkových materiálů

### 2.1.1.1 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid (dále jen PVC) je nejpoužívanějším trubkovým materiálem. První PVC trubky byly vyrobeny již v roce 1930. Od roku 1950 se začaly používat jako náhrada korozivního kovového vodovodního potrubí. Následně byly využity pro tlakové i beztlakové aplikace, v oblasti kanalizace, rozvodu plynů apod.

Výhoda PVC trubek spočívá v nízké ceně, životnosti, pevnosti a odolnosti proti nárazu i při bodu mrazu (mohou být pokládány při teplotě  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Životnost byla předpokládána na 50 let, ale nedávným šetřením bylo zjištěno, že při správné instalaci mají životnost až 100 let. Nevýhodou toho materiálu je vysoký obsah chloru, který činí až 56 %. Tím se vyznačuje za ne příliš šetrný k životnímu prostředí.

Uplatnění PVC trubek je, jak již bylo řečeno, v oblasti beztlakých, příp. nízkotlakých potrubních systémech pro rozvod vody a plynu. Další uplatnění nachází v oblasti odpadních a kanalizačních potrubí.

V dnešní době dochází k vývoji tohoto materiálu. Inovacemi jsou např. chlorované trubky PVC-C, molekulárně orientované trubky PVC-O, trubky plněné, vícevrstevné a žebrované.

### 2.1.1.2 Polyetylen

Polyetylen (dále jen PE) je na druhém místě, co se týče využití typu plastového potrubí a to převážně jako polyetylen vysokohustotní (HDPE). Celosvětová poptávka po potrubí z HDPE byla v roce 2012 asi 3,7 milionů tun. V technicky náročných aplikacích – trubky pro rozvod plynu a vody, chrániče elektrických a telekomunikačních kabelů a žebrované trubky pro kanalizační potrubí, se od počátku padesátých let 19. století používá stále více.

Důvodem dlouhodobé a úspěšné aplikace tohoto materiálu jsou především jeho dobré vlastnosti, mezi něž patří: flexibilita, houževnatost, nízká hmotnost, pevnost, korozní odolnost, chemická odolnost, dlouhá životnost, odolnost proti UV záření, trvalá těsnost, vysoká odolnost proti otěru, vysoká mechanická odolnost a možnost vyrobit materiál podle daných požadavků.[1]

#### 2.1.1.2.1 Rozdělení dle minimální dlouhodobé pevnosti

Podle minimální dlouhodobé požadované pevnosti (MRS) můžeme trubkové typy HDPE rozdělit do tří skupin uvedených v tabulce 1. Tyto hodnoty jsou uvedeny v normě ČSN EN 12201-1.

Tab. 1: Rozdělení PE dle hodnoty MRS

Generace	MRS [MPa]	označení materiálu
I.	4,0	PE40
II.	8,0	PE80
III.	10,0	PE100

Díky zvýšené hodnotě MRS u skupiny PE80 došlo k rozkvětu aplikačních možností (vyšší provozní tlak, větší průměry trubek a také nižší tloušťka stěn).

Materiál třetí generace PE100 se vyznačuje vyšší tlakovou odolností. Protože je vyroben kaskádovým procesem (lze využít také jednoreaktorový systém s bimetalickým katalyzátorem), nemá jako předešlé dvě generace PE63 a PE80 unimodální distribuci molekulových hmotností, ale bimodální. Ta ve srovnání s materiály první a druhé generace zaručuje lepší úroveň tuhosti, houževnatosti, pevnosti a odolnosti proti rychlému šíření trhliny (RCP). Umístění bočních větví ve vysokomolekulárních podílech materiálu dává bimodálním typům HDPE vysokou odolnost proti pomalému šíření trhliny (SCG). [1]

Ani zde vývoj nekončí a jsou objevovány nové typy PE s lepšími vlastnostmi, např.:

- PE100–RC vykazuje ve srovnání s dosud běžně používaným PE 100 až padesátinásobně vyšší odolnost proti šíření poruch (praskání) a proti bodovému zatížení [4],
- PE–RT má vyšší odolnost proti vysoké teplotě, zvýšenou pevnost při vysoké teplotě. Jedná se o kopolymery etylénu s oktenem, které se vyznačují unikátní molekulární strukturou s kontrolovanou distribucí bočních větví. [1]
- PE-X je síťovaný polyetylen. Jeho pevnost při teplotách pod bodem mrazu až k téměř bodu varu z něj činí ideální materiál pro potrubí teplé a studené vody, radiátory a podlahové vytápění, odmrazování a aplikace stropní chlazení.

### 2.1.2 Zesíťovaný polyetylen

Díky kladení stále větších požadavků na polyolefinové trubky byly vyvinuty materiály ze síťovaného PE peroxidem, které jsou označovány jako PE–X.

Zesíťováním přestává být materiál termoplastickým materiálem (přestává být tavný). [1] Často se označuje jako termoplastický a to protože slučuje dobré vlastnosti termoplastu a elastomeru.

Struktura PE–X materiálů má dvě části, které se nazývají gel fáze a sol fáze. Gel fáze představuje 60 % celkové struktury a je tvořena navzájem spojenými molekulami, čímž tvoří prostorovou síť. Kdežto sol fáze je tvořena navzájem nepospojovanými molekulami.

Zesíťování molekul se provádí fyzikální nebo chemickou metodou a podle toho se rozlišují jednotlivé PE–X materiály.

Prostorová síť poskytuje PE–X materiálům celou řadu vynikajících vlastností. Řadí se k nim odolnost proti pomalému, ale i rychlému šíření trhliny, schopnost nabytí svého původního tvaru po deformaci, vyšší provozní teplota (až 95 °C), odolnost proti korozi za konstantního napětí, vrubová odolnost, odolnost proti poškrábání, odolnost proti bodovému zatížení a odolnost proti stárnutí. Právě tyto charakteristiky zabezpečují PE–X materiálům úspěšné použití, mezi něž patří: rozvody vody a plynu uložených do země, sanitární rozvody teplé a studené vody, odpady, podlahové vytápění, instalatérské aplikace, tlakové kanalizace a dálkové teplovodní sítě a vnitřní části vícevrstvých trubek.

### **2.1.3 Polypropylen**

Pro výrobu trubek se používá také polypropylen (PP). Pro jeho vlastnosti, mezi které patří vysoká tuhost a nízká hmotnost, se používá v beztlakých aplikacích. Protože má ale nízkou hodnotu rázové houževnatosti za snížené teploty a špatnou atmosférickou odolnost, v jiných aplikacích je aplikovatelnost omezená.

V současnosti se za pomoci různých modifikací PP (viz níž) využívá na vnější i vnitřní kanalizační potrubí, drenáže, sanitární rozvody studené a teplé vody, podlahové vytápění, instalatérské aplikace, k ochraně kabelů či vícevrstvé trubky.

#### ***2.1.3.1 Homopolymer polypropylenu***

PP–H je typ materiál pro výrobu plastových trubek s uplatněním v netlakových aplikacích např. domovní odpady, splašková kanalizace.

#### ***2.1.3.2 Statistický kopolymer polypropylenu***

Pro rozvody teplé i studené vody, stlačeného vzduchu, podlahové vytápění, instalatérské aplikace a průmyslové systémy se využívá potrubí ze statického kopolymeru polypropylenu (PP–R nebo PP typ 3).

Tato modifikace se vyrábí polymerací propylenu za přítomnosti katalyzátoru, mírně zvýšené teploty a tlaku. Charakteristickými vlastnostmi jsou pro PP–R dlouhodobá tlaková odolnost při zvýšených teplotách, odolnost proti korozi a dobrá dlouhodobá pevnost.

#### ***2.1.3.3 Blokovaný kopolymer polypropylenu***

Uplatnění nachází v netlakových aplikacích, tzn. povrchové vodovodní systémy, chrániče kabelů, odpadové potrubí a drenáže s vysokou rázovou odolností i při snížených teplotách, vícevrstevné trubky, žebrované trubky a také izolace ocelových potrubních systémů podmořských polí.

Ze všech trubkových typů PP má blokovaný kopolymer polypropylenu (PP-B) největší tuhost a odolnost proti rázovému zatížení.

#### **2.1.3.4 Ostatní modifikace**

Zlepšení vlastností polypropylenových trubek dosáhneme mimo jiné přidávkem různých plniv. Tlumící schopnost potrubí získáme přidáním plniva s vyšší hustotou, což je např.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Lepší tuhosti dosáhneme pomocí minerálních plniv, kterým je mastek, nebo sklené vlákna. Napěněním polypropylenu snížíme hmotnost trubky.

#### **2.1.4 Polybutylen**

Polybutylen (PB) byl vyvinut v roce 1950 a široce používán od roku 1980 do roku 1990. Zařazujeme ho stejně jako polyetylen či polypropylen do skupiny polyolefinů. Polybutylenové potrubí má výbornou odolnost proti creepu, abrazi, chemikáliím, korozi za napětí, rázovou odolnost za nízkých teplot, kombinuje pružnost a pevnost při vysokých teplotách, nízkou tuhost, ekonomičnost. Ekonomickým se tento materiál stal díky již zmíněné nízké tuhosti při aplikaci potrubí.

Uvedené vlastnosti zaručují materiálu instalatérské aplikace, sanitární rozvody teplé vody, podlahové vytápění a trubky s větším průměrem nachází uplatnění v oblasti dálkových rozvodů topné vody.

#### **2.1.5 Akrylonitril-butadien-styren**

Akrylonitril-butadien-styrenový termoplastický materiál byl vyvinut v roce 1950 pro použití jako potrubí v ropných polích a chemickém průmyslu. Změna poměru jednotlivých složek zabezpečuje variabilitu nákladů na výrobu.

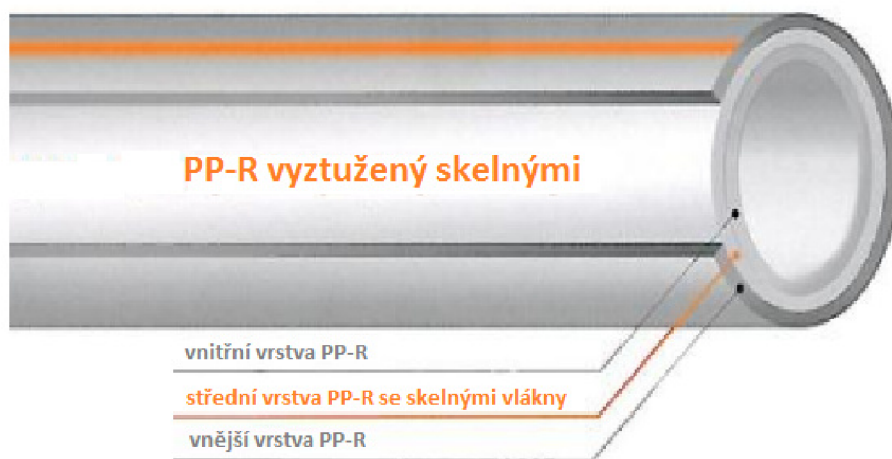
ABS je houževnatý materiál odolný vůči chemikáliím, tlakům už při malé tloušťce stěny, odolný proti porušení a poškrábání i za nízkých teplot, odolný proti působení teplé vody.

Jsou využívány především v průmyslových aplikacích, kde je vysoká rázová pevnost a tuhost nutností. Samozřejmě se aplikují také v oblasti domovních odpadních a drenážních potrubí.

#### **2.1.6 Trubky vyztužené vlákny**

Rozkvět trubek vyztužených vlákny (FRP, GRP) byl přibližně před desíti lety. Používají se díky menší náchylnosti k chybám při instalaci, sníženým nákladům na instalaci a minimálním nárokům na údržbu, dlouhé trvanlivosti, použitelnosti při extrémních hodnotách pH, nízké hmotnosti, vysoké pevnosti v tlaku, neabsorbujícímu vnějšímu povrchu a vysoké tuhosti.

Uplatnění nachází jak v tlakových tak i v netlakových systémech. Jedná se hlavně o průmyslové aplikace: uskladnění, přenos korozních médií, transport hořlavých a výbušných médií, kanalizace, vodovody.



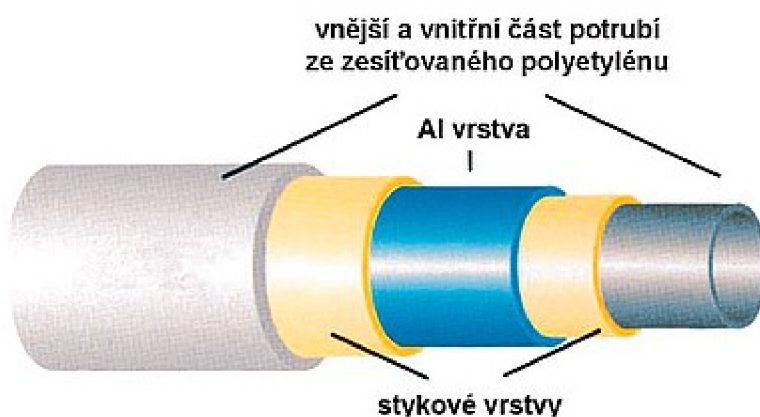
Obr. 2: Schéma průřezu PP-R trubky vyztužené skelnými vlákny[5]

### 2.1.7 Vícevrstvé trubky

Kromě trubek vyráběných z jednoho materiálu existují trubky, jejichž stěny jsou tvořeny z více vrstev různých materiálů. K vícevrstevným trubkám můžeme zařadit tlakové trubky skládající se z vnitřní (základní) PP nebo PE plastové trubky, hliníkové fólie (omezuje tepelnou roztažnost potrubí a zvyšuje tlakovou třídu trubky) a vnější ochranné PP nebo PE plastové vrstvy. Schéma vícevrstvé trubky s nosnou kovovou trubkou je znázorněno na obr. 3.

Jejich konstrukcí zredukujeme některé nevýhody plastových trubek. Vícevrstvé trubky mají malou teplotní roztažnost blížící se roztažnosti hliníku, jsou odolnější vůči UV záření, chemikáliím, mechanickému poškození, mají snížený koeficient tření, nižší cenu a hmotnost, zlepšenou obvodovou tuhost a zajištění tepelné izolace.

Využitelnost těchto trubek je obrovská. Jedná se např. o sanitární a topné rozvody, rozvody zemního plynu, rozvody studené a teplé užitkové vody atd.



Obr. 3: Schéma struktury vícevrstvé trubky s nosnou kovovou trubkou [6]

### **2.1.8 Polyamid**

Polyamidové trubky (PA 11) jsou pevné, odolávají korozi a jsou tepelně odolné, jednoduše se instalují, a proto jsou cenově efektivní volbou vzhledem k tradičním ocelovým trubkám. Instalace a údržba PA 11 potrubí je stejná jako u potrubí vyrobeného z polyetyleny, akorát polyamidové může být použito v zemině kontaminované uhlovodíky, která se vyskytuje v průmyslových zónách únikem uhlovodíků z podzemních zásobníků. Polyetylen totiž v kontaktu s uhlovodíky měkne.

Využití polyamidových trubek spočívá ve středotlakých a vysokotlakých rozvodech plynů.

### **2.1.9 Polyvinylidenfluorid**

Tlakové trubky a fitinky z polyvinylidenfluoridu (PVDF) jsou novinkou ve vývoji trubkových vinylových materiálů.

Vyznačují se dobrou pevností, odolností proti rázovému zatížení, creepovou odolností, atmosférickou odolností a odolností téměř proti všem druhům chemikálií a UV záření.

Jsou vhodné pro tlakové aplikace, trubkové vystýlky, průmyslové potrubní systémy a pro transport korozních médií.

### **2.1.10 Polyuretan**

Polyuretanové trubky se používají pro rozvody tlakového vzduchu a dopravu kapalin. Vynikají vysokou odolností vůči ozónu, kyslíku, vibracím, teplotám a stárnutí. Mají vynikající flexibilitu, elasticitu, malou hmotnost. Jsou určeny pro mechanicky namáhaná vedení.

### **2.1.11 Etylen-chlortrifluoretylen**

Vysoká atmosférická odolnost, nízká nasákavost, vysoká pružnost, fyziologická nezávadnost, nevnětlivost, chemická odolnost – to jsou vlastnosti etylen-chlortrifluoretyleny (E-CTFE). Trubky z tohoto materiálu jsou vhodné k transportu vysoce korozních médií, pro trubkové vystýlky a kabelové pláště.

## **2.2 Polyetylen**

Polyetylen je nejrozšířenějším a nejlevnějším termoplastem. Patří do skupiny polyolefinů známým pod obchodními názvy jako jsou např. Hostalen, Bralen, Lupolen, Vestolen a Alathon. Jeho světová produkce představuje přibližně 60 mil. tun ročně.

### **2.2.1 Obecné vlastnosti polyetyleny**

Polyetylen je tuhá látka, která je v tenkých vrstvách či filmech ohebná, elastická. Teplota tání se pohybuje v rozmezí 105 až 136 °C. PE má vysokou houževnatost a tažnost, je velmi stálý vůči chemickým činidlům a za normální teploty se účinkem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> i HF nemění, nepropouští vodní páru a je mrazuvzdorný [7]. Pod napětím však podléhá za vzniku prasklin.

Vlastnosti každého typu polyetylenu se liší dle polymeračního stupně charakterizovaného molární hmotností. S rostoucí molární hmotností se teplota tání polyetylenu téměř nemění, ale výrazně roste viskozita taveniny, pevnost v tahu i odolnost proti koroznímu praskání v pevném stavu. Taveniny různých typů polyetylenu se rozlišují viskozitou i termodynamickými vlastnostmi.

Polyetylen zařazujeme mezi materiály vyznačujícími se závislostí mechanických vlastností na teplotě a době působení mechanického napětí. Typická je také trvalá plastická deformace, jejíž podíl roste s teplotou a dobou zatížení. [8]

Pokud mechanické zatížení dosáhne meze kluzu anebo působí dlouhodobě při nižší hodnotě za zvýšené teploty, projeví se plastická deformace.

Mezi další degradace materiálu zařazujeme fotooxidační degradace způsobující zhoršování mechanických vlastností, zvláště křehnutí.

### **2.2.2 Historie polyetylenu**

Historie polyetylenu se datuje již od roku 1898, kdy byl při chemických pokusech náhodou objeven německým chemikem Hansem von Pochmannem zahříváním diazometanu. Stejná náhoda pomohla v roce 1933 Ericu Fawcettovi a Reginaldu Gibsonovi z firmy ICI k objevu průmyslové syntézy polyetylenu.

Na vnitřních stěnách autoklávy se při použití vysokého tlaku okolo 140–170 MPa ze směsi etylenu a benzaldehydu vytvořila tenká bílá vrstva polyetylenu. Protože byla ale reakce iniciovaná kyslíkem, jenž do aparatury pronikl, dlouho se nedařilo tento experiment úspěšně reprodukovat. Teprve o dva roky později, tedy v roce 1939, se to podařilo Michaelovi Perrinovi, čímž položil základy pro průmyslovou výrobu nízkohustotního polyetylenu tehdy označovaného jako vysokotlaký. Výzkum totiž později ukázal, že vysoký tlak a teplota při polymerační reakci jsou příčinou větvení molekul, což omezuje jejich schopnost krystalizovat. Příčinou větvení molekul je tedy radikálová podstata procesu. Takovýto materiál má nižší hustotu vzhledem k ostatním typům polyetylenu. Odtud název nízkohustotní, zkráceně PE–LD.

Začátkem padesátých let se dospělo k nízkotlakým procesům polymerace, které produkují polyetylen s lineárními molekulami [8]. Jejich podstatou jsou heterogenní katalyzátory, za jejichž objev si Karl Ziegler a Giulio Natta v roce 1963 zasloužili Nobelovu cenu. Výsledkem katalyzované polymerace za relativně nízkého tlaku a při nízké teplotě je vysokohustotní polyetylen, zkráceně PE–HD.

V sedmdesátých letech byl objeven třetí typ polyetylenu – lineární nízkohustotní polyetylen, zkráceně PE–LLD. Vyrábí se podobně jako lineární vysokohustotní typ, ale do lineární molekuly polyetylenu se v průběhu polymerace zabudují takzvané alfa olefiny [8].



Ty zapříčiňují nižší hustotu materiálu, neboť zabraňují dokonalejšímu krystalickému uspořádání.

### **2.2.3 Typy polyetylenů**

Typů PE materiálů existuje velká řada. Řadíme mezi ně nízkohustotní, vysokohustotní polyetylen, lineární nízkohustotní polyetylen, ale také kopolymery etylenu. V následujících podkapitolách jsou uvedeny základní vlastnosti některých z nich.

#### **2.2.3.1 Nízkohustotní polyetylen**

Nízkohustotní polyetylen (dále jen PE-LD) má vzhledem k ostatním typům nejnižší pevnost, tuhost i tvrdost. Na druhé straně má vysokou houževnatost a je velmi odolný proti korozi za napětí, odolný vůči rázu, olejům a chemikáliím, značná nepropustnost pro vodní páru (horší než HDPE), svařitelnost, snadná zpracovatelnost a v neposlední řadě nízká cena. Je stálý v rozmezí teplot -50 až 85 °C.

Díky svým vlastnostem se využívá pro aplikační oblasti:

- vyfukované nádoby
- potrubí
- orientované fólie
- konstrukce prvních radarů.

#### **2.2.3.2 Vysokohustotní polyetylen**

Vysokohustotní polyetylen (dále jen PE-HD) má proti předchozímu vyšší krystalinitu, a proto také zřetelně vyšší teplotní odolnost, pevnost, tuhost a tvrdost. Vytváří dobrou bariérou vůči vlhkosti, nikoliv však vůči kyslíku a organickým látkám. Je však méně houževnatý a v prostředí tenzidů a mýdel může být náchylný ke korozi pod napětím.

#### **2.2.3.3 Lineární nízkohustotní polyetylen**

Pro lineární nízkohustotní polyetylen (dále jen PE-LLD) jsou alfa olefiny příčinou nižší hustoty materiálu, protože brání dokonalejšímu krystalickému uspořádání. Díky pravidelné struktuře má PE-LLD lepší mechanické vlastnosti a vyšší teplotu tání než LDPE o stejné hustotě. Ten ale vykazuje lepší průzračnost i tepelnou svařitelnost. Materiál PE-LLD tvoří svými vlastnostmi přechod mezi oběma základními typy polyetylenů.

Srovnání vlastností PE-HD s PE-LD a PE-LLD je zobrazeno v tabulce 2.

Tab. 2: porovnání vlastností vybraných typů polyetylenů

vlastnost	jednotky	PE-LD	PE-HD	PE-LLD
stupeň krystalizace	%	40-50	60-80	30-40
Hustota	$\text{g.cm}^{-3}$	0,915-0,935	0,94-0,97	0,91-0,93
modul pružnosti ve smyku	$\text{N.mm}^2$	cca 130	cca 1000	–
oblast tavení krystalů	$^{\circ}\text{C}$	105-110	130-135	121-125
chemická odolnost		dobrá	vyšší	dobrá
mez pružnosti	$\text{N.mm}^2$	8.10	20-30	10.30
prodloužení v mezi pružnosti	%	20	12	16
modul pružnosti	$\text{N.mm}^2$	200	1000	–
koeficient teplotní roztažnosti	1/K	$1,7 \cdot 10^{-4}$	2.10.2004	2.10.2004
max. trvalé tepelné zatížení	$^{\circ}\text{C}$	80	100	–
teplota měknutí	$^{\circ}\text{C}$	110	140	–

## 2.3 Tenzidy

### 2.3.1 Charakteristika tenzidů

Tenzidy jsou látky, které jsou povrchově aktivní. Na fázovém rozhraní mění reakční podmínky již při nízkých koncentracích. Snižují povrchové napětí, což je způsobeno specifickou interakcí s molekulami disperzního prostředí. Stabilizují disperzní systémy, ale podle potřeby jsou schopny je i rušit. Snižují tření, urychlují technologické procesy, ovlivňují mechanicko–fyzikální vlastnosti materiálů, aktivně se podílejí na biologických procesech v živých organismech apod. Tyto vlastnosti jsou dané především jejich chemickou a fyzikální strukturou molekul, jež mají asymetrický bipolární charakter s výrazným dipólovým momentem. Obsahují dvě části, hydrofobní a hydrofilní. Díky této struktuře patří tenzidy mezi látky amfipatické neboli amfifilní.

Pod pojmem hydrofobní skupina si představujeme nepolární část molekuly, která vodu odpuzuje. S vodou se tedy nesnáší a v její přítomnosti se tenzidy snaží s ostatními hydrofobními složkami ve vodním systému vytvořit takové strukturní seskupení, kdy jejich vzájemná orientace umožňuje tvorbu tzv. hydrofobních kontaktů prostřednictvím nevazebných interakcí. Odtud jsou molekuly vody vytlačeny. V nepolárních rozpouštědlech umožňují tyto skupiny dobrou rozpustnost hydrofobního zbytku.

Hydrofilní skupina je charakterizovaná polární částí molekuly s velkou afinitou k vodě. Ve vodním prostředí je velmi hydratovaná. Specifická funkce hydrofilu přítomného v molekule tenzidu je založena na silném vlivu celkové polaridy, rozdělení elektrického náboje, jakož i celkového iontového charakteru.

Tento rozdíl způsobuje, že v roztoku tenzidů se uplatňují vzájemné interakce vanderwalsovského charakteru nejen mezi jednotlivými molekulami tenzidů, ale i mezi jednotlivými částmi molekuly tenzidu a molekulami rozpouštědla. Pokud je nejběžnějším rozpouštědlem voda, můžeme na vodném roztoku tenzidu ukázat chování iontového tenzidu. Voda jakožto rozpouštědlo má zvýšenou afinitu k hydrofilu, ale odpuzuje hydrofob.

Molekuly tenzidu se proto tedy mohou chovat různě, a to:

- a) Molekuly tenzidu difundují na povrch rozpouštědla, kde absorbují na fázovém rozhraní mezi roztokem a vzduchem, rovnoměrně pokrývají povrch v tloušťce jedné molekuly a vytvářejí tzv. monomolekulovou vrstvu povrchového filmu.

Zvýšení koncentrace molekul tenzidu na fázovém rozhraní musíme všeobecně považovat za adsorpci. V případě fázového rozhraní kapalina–plyn či kapalina–kapalina se jedná o adsorpci na pohyblivém fázovém rozhraní a v případě tuhá fáze–kapalina či tuhá fáze–plyn se jedná o adsorpci na tuhém fázovém rozhraní.

- b) Po dosažení tzv. kritické koncentrace tenzidu, jeho molekuly anebo ionty spontánně agregují do větších útvarů označovaných jako micely. Micely se skládají z určitých krystalických agregátů s velikostí částic typickou pro koloidní stav.

Účinek tenzidů můžeme charakterizovat na základě dnešních představ tak, že neasociované molekuly anebo ionty, které jsou povrchově aktivní, se adsorbují v určitém roztoku na fázovém rozhraní, čímž vzniká povrchový film. Na tvorbě tohoto filmu se micely přímo nezúčastňují, ale na základě dynamické rovnováhy mezi koncentrací micel a neagregovaných molekul tenzidu snižují povrchové napětí na rozhraní fází.

Povrchová aktivita tenzidu se na dvojfázovém rozhraní zmenšuje takto:

$$L-G > S-G > L-S > S-S$$

Strukturální uspořádání molekul tenzidu jsou zobrazeny na *obr. 4*. Schématické znázornění struktury molekuly tenzidu (4a), vznik monomolekulového povrchového filmu (4b), dvě agregační formy micel – sférický tvar iontového tenzidu a nepolárním rozpouštědlem (4c) a sférický tvar micely iontového tenzidu ve vodním prostředí. Tento typ micel se vytváří zejména v oblasti kritické koncentrace vzniku micel, tedy v zředěných roztocích tenzidů a agregát obsahuje 10 ale i více molekul tenzidu, který si zachovává původní elektrický náboj molekuly nebo iontu.

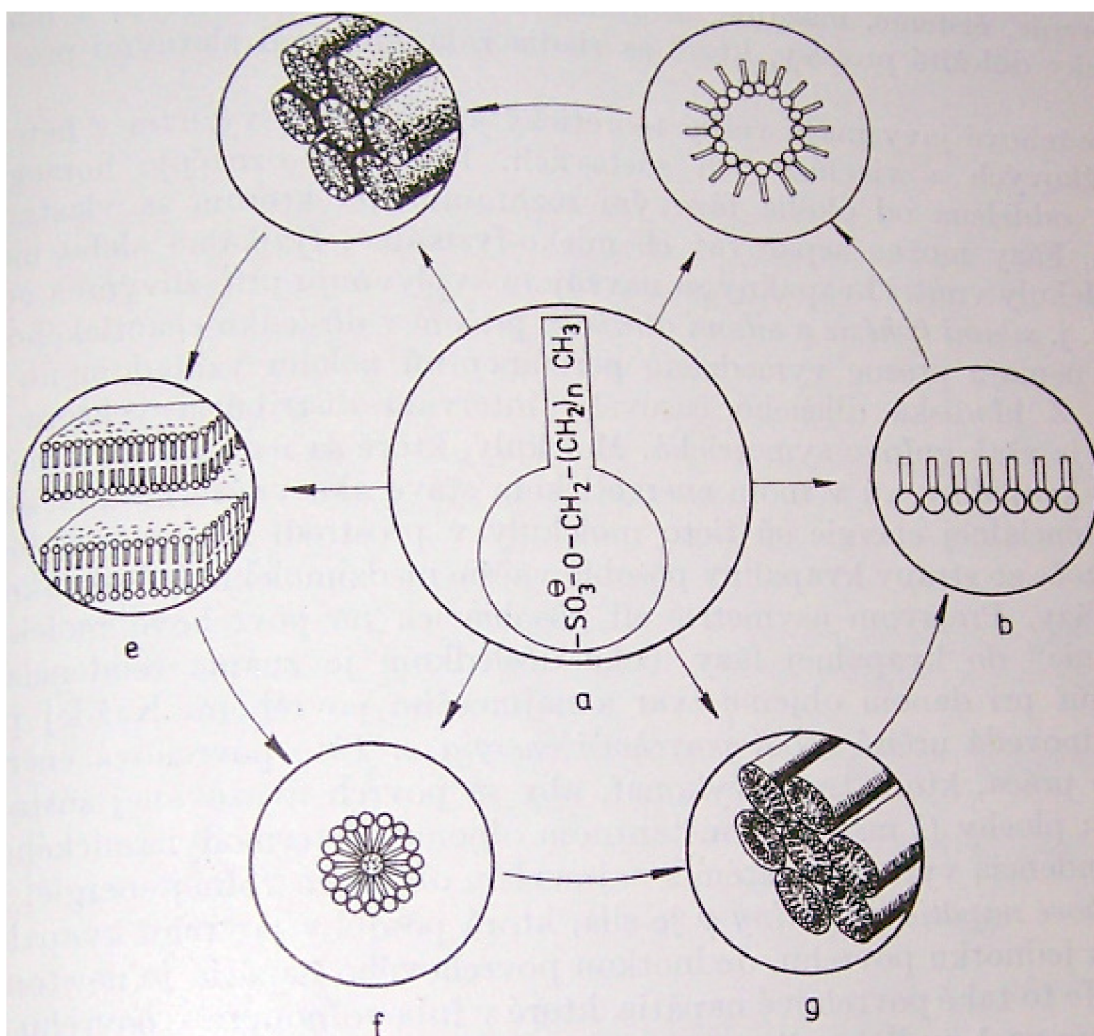
Při koncentracích nad kritickou micelovou koncentrací mohou nastat dva případy strukturního uspořádání micel:

- 1) Laminární micely (*obr. 4e*) skládající se střídavě z vrstev rozpouštědla a z dvojitých řad rozdílných molekul tenzidu a to tak, že hydrofobní oblasti

molekul jsou navzájem paralelně uspořádány uvnitř (hydrofobní kontakty). Prakticky se jedná o kapalné krystaly s lamelární strukturou.

- 2) Hexagonální micely, jež mají sterickou strukturu a svým upořádáním připomínají paralelní uložení normálních micel (viz obr. 4c, 4f) do tvaru tyčinek, válečků nebo disků, uspořádaných hexagonálně do větších útvarů, a to v polárním rozpouštědle (obr. 4g) a v nepolárním rozpouštědle (obr. 4d). Kapalné krystaly s hexagonální strukturou jsou důležité na zvýšení stability pěn a aerosolů. Kapaliny s revizními strukturami micel mají význam při vzniku emulze.

Roztoky tensidů vyznačující se pozitivní adsorpcí tensidů na fázovém rozhraní, mají menší povrchové napětí jako čisté rozpouštědlo. V případě dvou navzájem nemísitelných kapalin, kdy má tensid hodnotu polarity v rozmezí obou roztoků, se tento tensid vyrovnává v jejich polaritě a umožňuje vzájemné smíchání ve formě emulze.

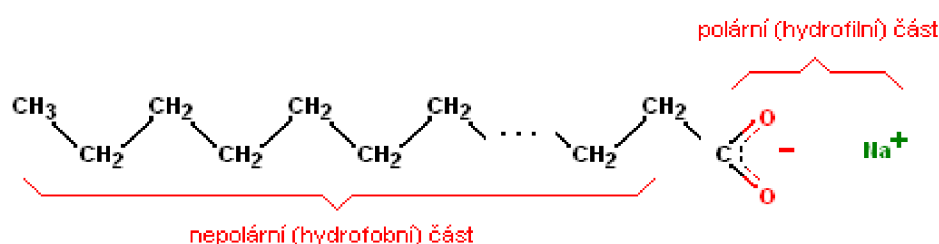


Obr. 4: Možnost strukturálního uspořádání molekul tensidu [9]

### 2.3.2 Chemická struktura tenzidů

Tenzidy zařazujeme mezi látky s lineární amfifilní strukturou. Slovo amfi pocházející z řečtiny znamená „obojí“ a můžeme si tedy pod ním představit bipolární chemickou strukturu tenzidu. Molekula obsahuje dvě části: polární a nepolární.

Polární skupina patří mezi jedno z kritérií rozdělení dle iontového charakteru tenzidů. Může disociovat ve vodném roztoku a účinnou složkou tenzidu je kation, příp. anion, nebo se chová jako amfolyt (náboj závisí na pH prostředí). Pokud polární skupina nedisociuje, jedná se o samostatnou skupinu neiontových tenzidů.



Obr. 5: Struktura tenzidu

Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, molekula tenzidů má hydrofobní a hydrofilní složku. Hydrofilní část molekuly obsahuje atomy či skupinu atomů jako jsou O, N, S, P a také halogeny. Hydrofobní část molekuly tvoří především uhlovodíkové zbytky, a to alifatické řetězce alkanů a alkenů, anebo zbytky aromatických sloučenin (benzenu, fenolu, naftalenu), ale přednostně alkylovaných aromatických sloučenin (alkylbenzenu apod.).

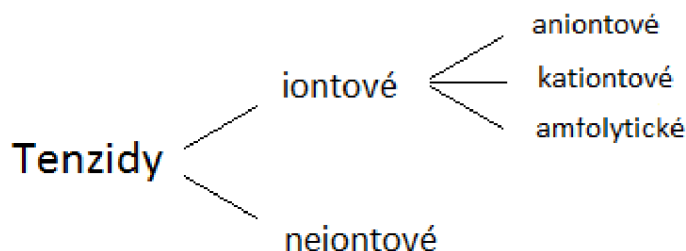
### 2.3.3 Rozdělení tenzidů dle iontového charakteru

Podle iontové polární skupiny rozdělujeme tenzidy na iontové a neiontové.

Iontové tenzidy obsahují skupiny, jež disociují ve vodném roztoku, přičemž vznikají záporně či kladně nabitě ionty, ale také vznikají takové, jejichž náboj závisí na pH prostředí.

Neiontové tenzidy obsahují polární nedisociovanou skupinu. Rozpustnost ve vodě umožňuje přítomnost funkčních skupin v molekule, které mají silnou afinitu k vodě.

Podle disociace tenzidu ve vodě rozdělujeme tenzidy na tyto skupiny:



Obr. 6: Schéma rozdělení tenzidů

### 2.3.4 Rozpustnost ve vodě

Tenzidy se vzhledem ke své bipolární struktuře rozpouštějí v mnohých rozpouštědlech. Při rozpouštění tenzidů ve vodě se hydrofilní část hydratuje a lipofilní část molekuly vytlačí kohezní síly vody z roztoku.

Rozpustnost se mění dle chemické struktury tenzidů. Lipofilní část kromě délky řetězce ovlivňuje rozpustnost i tvarem anebo výskytem dvojných vazeb. Rozvětvenost i přítomnost dvojných vazeb zlepšuje rozpustnost tenzidů. Rozpustnost ovlivňuje velikost, tvar a druh hydrofilní skupiny – s velikostí roste.

#### 2.3.4.1 Vliv teploty na rozpustnost ve vodě

Se zvyšováním teploty rozpustnost iontových tenzidů obecně roste. Závislost však není lineární. Inflexní bod, tzv. Krafftův bod představuje teplotu, při které se průhledný roztok tenzidů ochlazením zakalí. Prudké zvýšení rozpustnosti od Krafftova bodu je podmíněné vznikem micel.

Poloha inflexního bodu závisí na velikosti a tvaru lipofilní části toho samého druhu tenzidu. V homologické řadě se s relativní molekulovou hmotností Krafftův bod posouvá směrem k vyšším teplotám.

Neiontové tenzidy, jejichž hydrofilní složku tvoří polyetylglykoleterové bloky, se při rozpouštění chovají odlišně. Zahříváním se původně čiré roztoky zakalí, případně se vyloučí olejovité kapičky. Příčinou je způsob interakce vody s polyetylglykoleterovými skupinami.

Tab. 3: Teploty zákalu [ $^{\circ}\text{C}$ ] 1% vodných roztoků podle Schröfeldta

kyselina	průměrný počet etylenoxidových skupin					
	10	15	20	25	30	35
laurová	46	70	79	83	85	87
myristová	–	65	80	86	89	92
palmitová	54	70	85	–	>100	–
stearová	–	75	92	94	>100	–

### 2.3.5 Micely tenzidů

#### 2.3.5.1 Micely tenzidů ve vodných roztocích

Tenzidy jsou polokoloidy, které se samovolně rozpouštějí při nízké koncentraci. Netvoří koloidní soustavu a jejich roztoky se chovají jako jednofázové soustavy. Se zvyšováním koncentrace se jejich molekuly spojují, vytváří krystalické shluky, tvoří tzv. micely koloidních rozměrů.



Micely vznikají díky rozdílným mezimolekulárním silám rozpouštědla a tenzidu. Molekuly tenzidu se při určité koncentraci shlukují, přičemž se vodném prostředí orientují polární části k vodě. Systém má totiž tendenci dosáhnout stavu s nejnižší možnou volnou energií. Hnací silou tohoto procesu je zvyšování entropie při vytváření velkého množství malých částic pohybujících se Brownovým pohybem a mající malé hodnoty povrchového napětí. Stálost těchto systémů závisí na již uvedeném malém povrchovém napětí a také na velkém zvětšení této hodnoty při zmenšování částic. Uhlíková část tenzidů ve vodném prostředí vytváří mikrofázi s nejmenším energetickým obsahem. Oddělení mikrofáze brání hydrataci hydrofilní části, ztráty entropie a elektricky odpudivé síly.

Projevem přítomnosti micel jsou nelineární koncentrační závislosti rozdílných fyzikálních a užitkových vlastností. Kritická koncentrace micel je charakteristické množství povrchově aktivních látek ve vodném roztoku, nad kterým se část molekul anebo iontů sdružuje do micel dispergovaných v roztoku.

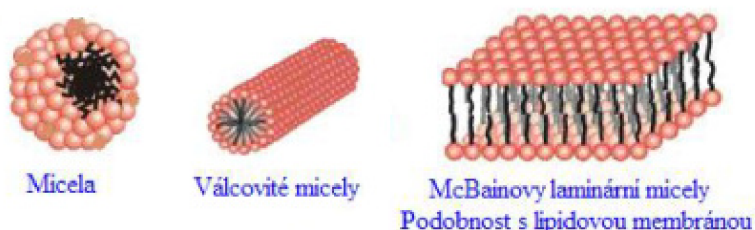
### 2.3.5.2 Struktura micel

Autoři micelární teorie předpokládali kulový tvar micel, která představuje ionty tenzidu nebo neutrální molekuly. Dnes se připouští větší množství tvarů: kulové, tyčinkové i lamelové formy v závislosti na koncentraci roztoku. Se stoupající koncentrací roztoku dochází ke změně tvaru, jelikož se uhlovodíkové řetězce postupně orientují, až jsou rovnoběžné. Z kulového tvaru micel tak vznikají válcovité (tyčinkovité) a s rostoucí koncentrací může dojít k tvorbě tzv. McBainovy lamelové micely. Micely jsou složeny ze dvou vrstev, které jsou k sobě obráceny uhlovodíkovými řetězci a polárními skupinami směřují ven. [10]

Tyto dvě vrstvy lamelové micely obsahují 50 až 100 jednotek tenzidu a vzdálenost vrstev vevnitř se snižuje s rostoucí koncentrací. Tenzidy používané v praxi se převážně snášejí s rozdílnými délkami uhlovodíkových částí. Neiontový typ mají proměnlivou i velikost hydrofilní části molekuly. Proto se některé molekuly či ionty deformují, aby nepřesahovali střední vzdálenost.

Tyčinkové nebo válcové micely jsou na sebe poskládané vrstvy tenzidů upořádaných do kruhu. Při vytváření micel se uvolňuje adhezní energie uhlovodíkové části.

Poznatky o velikosti a tvaru micel jsou získávány z rentgenografií, elektronovou mikroskopií a metodou rozptylu světla.



Obr. 7: Struktura micel [ 12]

### **2.3.5.3 Vliv faktorů na kritickou micelární koncentraci ve vodě**

#### 2.3.5.3.1 Vliv teploty

Pro iontové typy tenzidů platí, že hodnota  $C_k$  se při zvýšení teploty roztoku zvětšuje. Neiontové tenzidy se chovají většinou opačně.

#### 2.3.5.3.2 Vliv směsi tenzidů

Kritická micelární koncentrace v roztocích obsahující směs tenzidů se zpravidla odlišuje od hodnoty kritické micelární koncentrace, která byla předpokládána na základě složení. Ze zkoumání vlivu složení směsi alkylsulfátů sodných s délkou řetězce bylo zjištěno, že hodnota  $C_k$  směsi tenzidů je tím menší, čím je větší podíl tenzidu s delším uhlovodíkovým řetězcem.

#### 2.3.5.3.3 Vliv organických látek

Přídavek málo polárních organických látek snižuje hodnotu  $C_k$ , což se ale neprojeví vždy. Velmi polární organické látky totiž působí dezagregačně a zvyšují kritickou micelární koncentraci roztoku tenzidů.

## **2.4 Lomově mechanické metody**

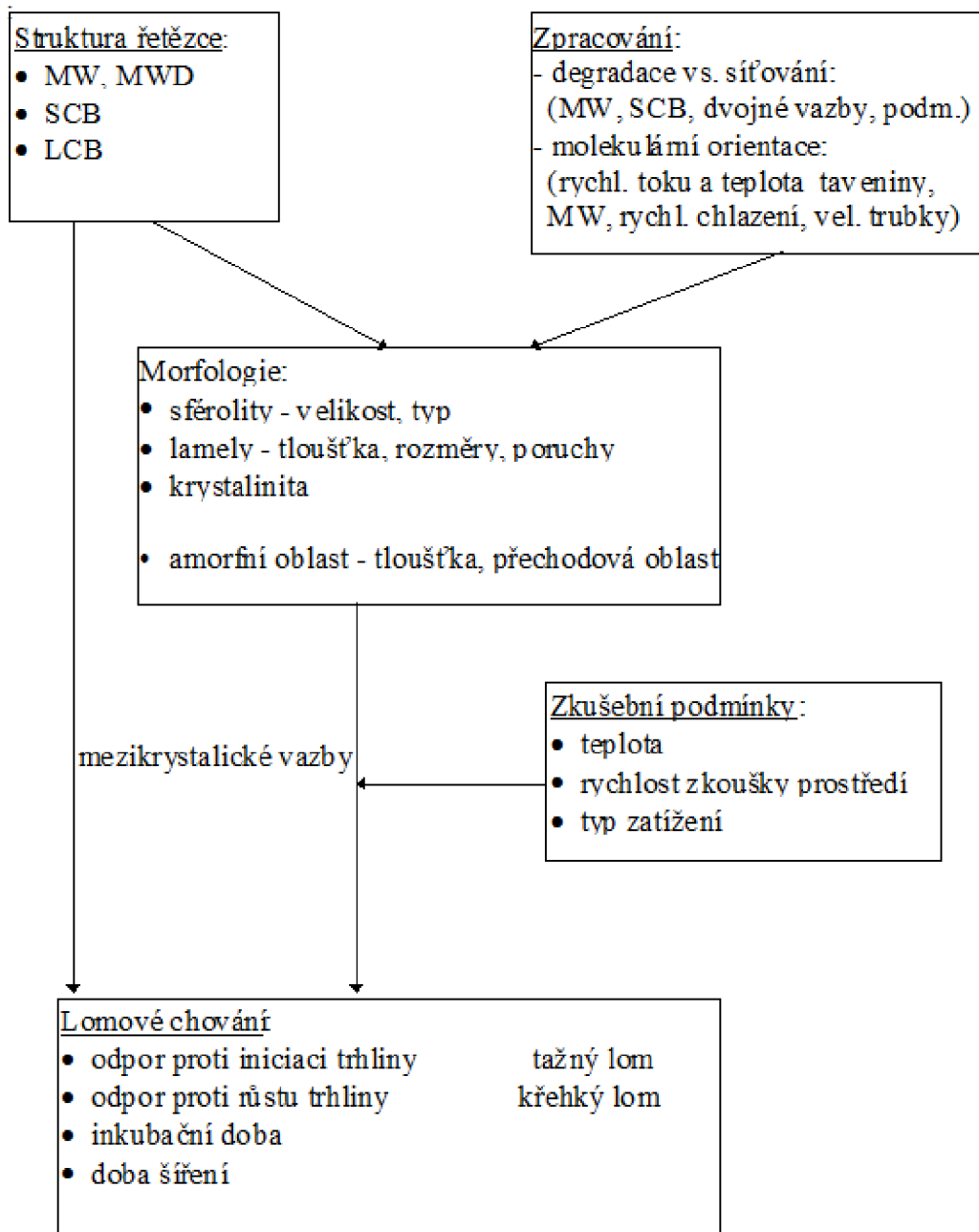
Protože i plastové materiály podléhají tepelně mechanické destrukci, je třeba zajistit maximální bezpečnost pomocí relevantních zkoušek. Ty se mohou provádět jak na nativním materiálu, tak i na části potrubního systému.

Pro vývoj nových materiálů, které by vyhovovaly stoupajícím požadavkům především na životnost, je nutné mít k dispozici testy, které by byly schopny v poměrně krátkém čase poskytnout potřebné výsledky pro další vývoj materiálů. [15]

Životnost trubkových materiálů je ovlivněna velkým počtem parametrů. Jako zjednodušenou představu této problematiky můžeme považovat schéma na obr. 8. Mezi hlavní zástupce těchto parametrů patří zejména struktura řetězce (molekulová hmotnost, distribuce molekulové hmotnosti, počet, typ a rozložení krátkých či dlouhých větví a počet nenasycených vazeb), morfologie a podmínky zpracování, které mohou způsobit štěpení řetězců a ovlivnit rychlost krystalizace.

U trubkových materiálů se vyskytují v podstatě dva mezní stavy limitující jejich životnost v potrubních systémech. Jedná se o křehký lom po dlouhé době provozu (SCG) a rychlé šíření trhliny (RCP). Odolnost proti RCP a SCG tvoří základní kritérium pro výběr materiálu pro potrubní aplikace. [16] V následujících kapitolách se jimi budeme zabývat podrobněji.





Obr. 8: Vztah mezi strukturou, morfologií a lomovým chováním [16]

#### 2.4.1 Hodnocení lomového chování z pohledu lomové mechaniky

Jestliže chceme uplatnit lomovou mechaniku na konkrétním popřípadě modelový výrobek, bude nutné buď přizpůsobit geometrii zkušebního tělesa geometrii hodnoceného dílce, a to u tvarově jednoduchých dílců, nebo, u tvarově komplikovanějších dílců, příp. zatěžovacích podmínek, zkoušet přímo výrobek. [15] Trubka znázorňuje poměrně jednoduchý dílec, a proto byla snaha přizpůsobit geometrii zkušebního tělesa a zatěžovací podmínky trubce.

V tomto případě je třeba mít na zřeteli dvě rozdílná hlediska, která souvisí s různými stadii rozvoje trhliny, a to:

I. Iniciační stadium vzniku trhliny kritické velikosti.

II. Stadium růstu kritické trhliny.

Oba přístupy jsou při výběru vhodného plastu důležité, ale nelze je charakterizovat na základě jedné zkoušky.

#### ***2.4.1.1 Iniciační stadium vzniku trhliny kritické velikosti***

U iniciace se snažíme hodnotit citlivost materiálu vůči vzniku trhliny, tzn. citlivost v blízkosti strukturních defektů nebo vrubu, pokud se jedná o růst čili o šíření trhliny, tak zejména jeho schopnost odolávat již iniciované trhlíně. Na iniciaci jednotkového přírůstku nově vzniklé lomové plochy je nezbytné poměrně vysoké energie, kdežto pro nadkritický růst trhliny dostačuje energie podstatně nižší. Požadovaná energie pro iniciační stadium je závislá převážně na materiálových vlastnostech, tloušťce stěny trubky a teplotě.

Zpočátku bylo toto stadium popisováno lomovou houževnatostí, stanovenou na základě některého z testů vycházejících ze zobecněné lomové mechaniky. Později se však projevilo, že se zmíněná charakterizace stala kritériem pro třídění „nahrubo“ a to jak dobrých tak i špatných materiálů, nebyla však schopna říci nic o mechanismu porušování až do stadia nestability a tudíž nebyla ani schopna posoudit limitující mechanismus porušení těchto materiálů. [15]

Morfologický efekt se projevuje snížením tloušťky lamelární struktury a zvýšením počtu tzv. „tie“ (spojovacích) molekul. Proces pomalého šíření trhliny (SCG) je spojen s rozmotáváním těchto „tie“ molekul, které vede po čase k porušení fibrilární struktury. SCG je funkcí vnitřní struktury trubkového materiálu.

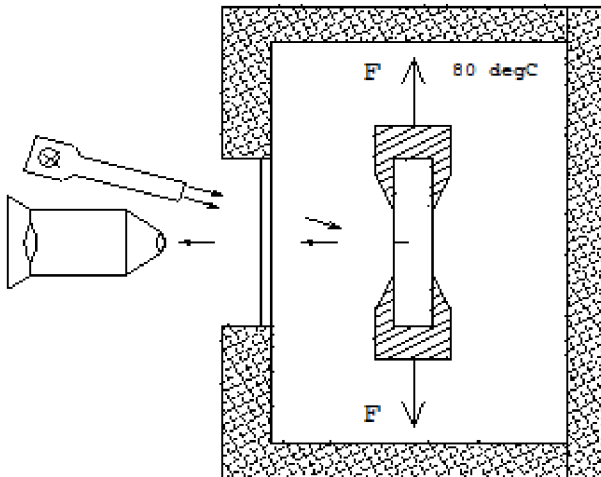
Proces SCG tedy určuje životnost potrubních systémů v provozu za běžných provozních podmínek (nízké statické napětí), které se příliš neliší od normální teploty.

N. Brown s kolektivem zavedli Pennsylvania Notch Test zkráceně PENT test (ISO 16241), díky kterému jsme schopni stanovit životnost materiálu v relativně krátkém čase a za podmínek modelující chování materiálu v trubce po dlouhé době provozu. PENT test umožňuje sledovat kinetiku procesu pomocí dvou parametrů, a to časem od počátku šíření trhliny a rychlostí pomalého šíření trhliny. Schematické znázornění je na obr. 9. Urychlení tohoto testu způsobuje:

- Zavedení vrubu představující svou geometrií a hloubkou strukturní defekt. Vrub potlačuje rovinnou napjatost na povrchu zkušebního tělíska.
- Volba zkušebních podmínek – úroveň složky tahového napětí, které je nejvyšší hodnotou vyvolávající ještě křehký typ porušení a nejvyšší možná teplota, která ještě nevyvolá degradaci materiálu. [16] Např. pro HDPE materiály je nominální napětí

rovno 2,4 MPa a zkušební teplota 80°C. Prostředím je vzduch a tudíž je možné sledovat kinetiku procesu porušování a stanovit vedle času do lomu, který zvláště pro nové typy materiálů může představovat rok i déle, i další parametry jako je čas iniciace pomalého šíření trhliny i rychlost pomalého šíření. [16]

- Prostředí.



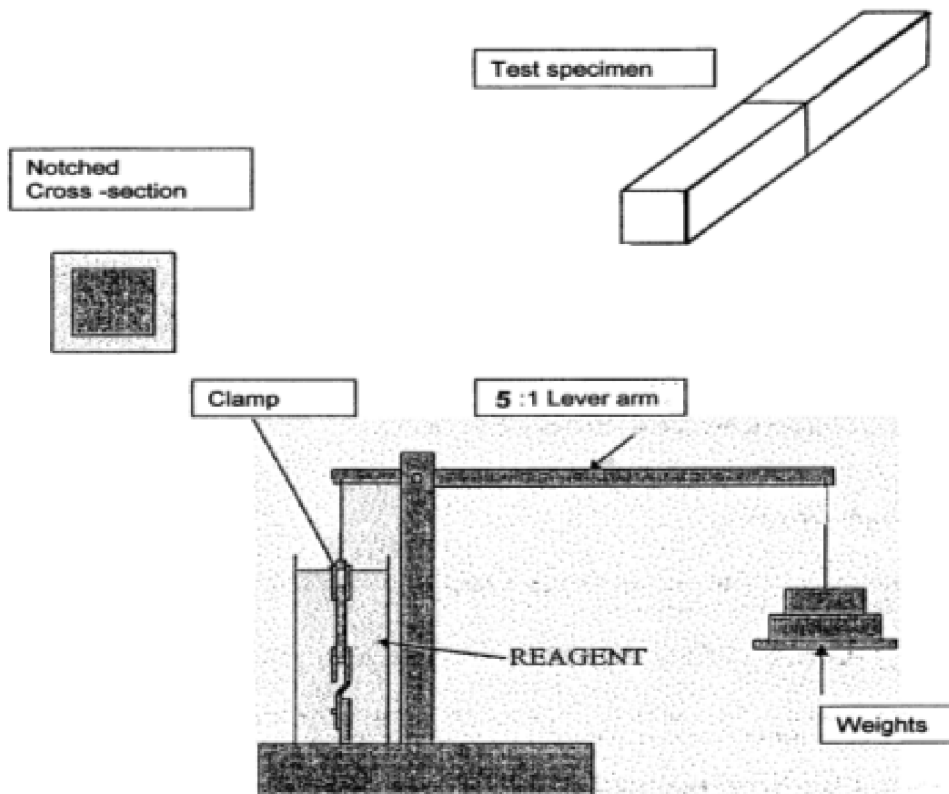
Obr. 9: Schematické znázornění uspořádání zkoušky PENT [16]

Dalším urychleným testem pro hodnocení nativního materiálu proti SCG je tzv. Full Notch Creep Test zkráceně FNCT (ISO 16770). Tento test je obdoba testu PENT, používá však navíc jednoho urychlujícího činitele, kterým je detergent např. Arkopal, Igepal. Princip FNCT testu je zobrazen na obr. 10.

Nevýhodou je však skutečnost, že od nasazení vzorků do vyhodnocení neexistuje výstup podávající informaci o průběhu zkoušky, eventuálně by umožnil předpovědět výsledek, jelikož zkoušku řadíme ke zkouškám typu end point. PENT test umožňuje sledovat vlastní průběh zkoušky a poskytuje také hodnotu doby do lomu. Pomocí mikroskopu se sleduje postupné rozevírání trhliny a z rychlosti rozevírání této trhliny jsme schopni odhadnout výsledek zkoušky.

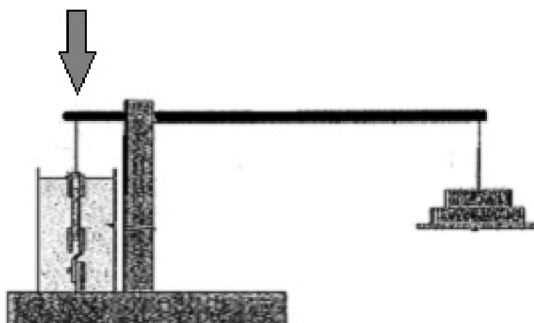
U modifikovaného FNCT je měřena změna polohy ramene v ose tělesa, jak je zobrazeno na obr. 11. Naměřená hodnota je proto ovlivněna několika faktory:

- Vlastní deformace zařízení, protože konstrukci stanice nemůžeme považovat za dokonale tuhou. To je důvod nutnosti počítání se změnou geometrie konstrukce po vložení zátěže.
- Protážení tělíska, kdy při vložení napětí na tělísko dochází k postupné změně polohy ramene. Změna je časově závislá a pohybuje se v řádech desetin mm.
- Vlastní rozevření vrubu, což je námi požadovaná hodnota, jejíž sledování v čase by mohlo vést k předpovědi chování materiálu za určitého napětí.



Obr.10: Schéma FNCT [16]

Rozdíl FNCT oproti PENT testu, jak již bylo řečeno, spočívá v neschopnosti sledovat kinetiku procesu porušování. Jsme schopni pouze stanovit čas do lomu. Výsledkem zkoušky je závislost přepočteného skutečného napětí na čase do lomu. Zkušební napětí se vztahuje na zbytkový průřez a jeho hodnota musí ležet pod nebo nad referenčním napětím (pro HDPE je toto napětí 4 MPa). Výsledkem zkoušky je pak závislost přepočteného skutečného napětí na čase do lomu. Z této křivky se stanovuje hodnota času do lomu pro referenční napětí.



Obr. 11: Umístění dilatometru na experimentální stanici FNCT

### 2.4.1.2 Stadium růstu kritické trhliny

Dalším mezním stavem způsobující destrukci potrubí je tzv. rychlé šíření trhliny (RCP), které na rozdíl od SCG zasahuje velký objem materiálů.

Charakterizace stadia růstu kritické trhliny je obtížnější, protože faktory rozhodují o tom, zdali se trhlina v potrubí zastaví, nebo bude-li se šířit vysokou rychlostí (řádově stovky m/s) do poměrně velké vzdálenosti. Faktory jsou dány:

- rychlostí šíření trhliny po iniciaci,
- rychlostí poklesu tlaku v potrubí (rychlost dekomprese),
- energií spotřebovanou při rychlém růstu (dynamická lomová houževnatost),
- energií, která je pro rychlý růst trhliny dodávána od vnitřního tlaku plynného média.

Relevantními parametry, které ovlivňují odolnost materiálu proti RCP jsou především stupeň krystalinity, který je v úzkém vztahu k hustotě, a tloušťka lamel resp. dlouhá perioda. [16]

Dynamické chování růstu kritické trhliny je tedy určováno materiálovými vlastnostmi, geometrií, rychlostí, energetickými poměry a dalšími parametry celého potrubního systému.

U ocelových trubek se využívá jako kritérium odolnosti materiálu proti růstu kritické trhliny hodnota dynamické lomové houževnatosti. U plastových potrubních systémů je využití obdobného kritéria doposud předmětem řady vědeckých diskuzí.

V současné době existuje několik zkoušek popisující tento stav z hlediska lomové mechaniky. Jsou jimi:

- Full Scale Test neboli FST (ISO 13 478).
- S4 (ISO 13 477).
- alternativní testy.

S4 test je laboratorním testem měřícím odolnost trubek proti rychlému šíření trhliny. Jako vzorky jsou zde používány části trubek a ty jsou zkoušeny za předepsané teploty. Výsledkem je závislost kritického tlaku, který způsobuje RCP, neboť energie je disipována jinými mechanismy a není spotřebována na vznik nových lomových povrchů, na teplotě.

Čím dál víc se využívají i alternativní testy, jejichž zástupci jsou:

- Plane stress impact test (PSI)
- Inverted Charpy test (IC).

PSI byl původně navržen jako laboratorní test. V podstatě se jedná o Charpyho rázovou zkoušku prováděnou při dvou různých teplotách (23°C a 0°C). Výsledkem zkoušky je potom stanovení lomového parametru  $G_C$ , což je lomová houževnatost za podmínek rovinné napjatosti.

$$G_C = U / B * D * \Phi ;$$

kde U je energie k iniciaci trhliny, B a D je tloušťka resp. šířka,  $\Phi$  je geometrický faktor roven 0,450.

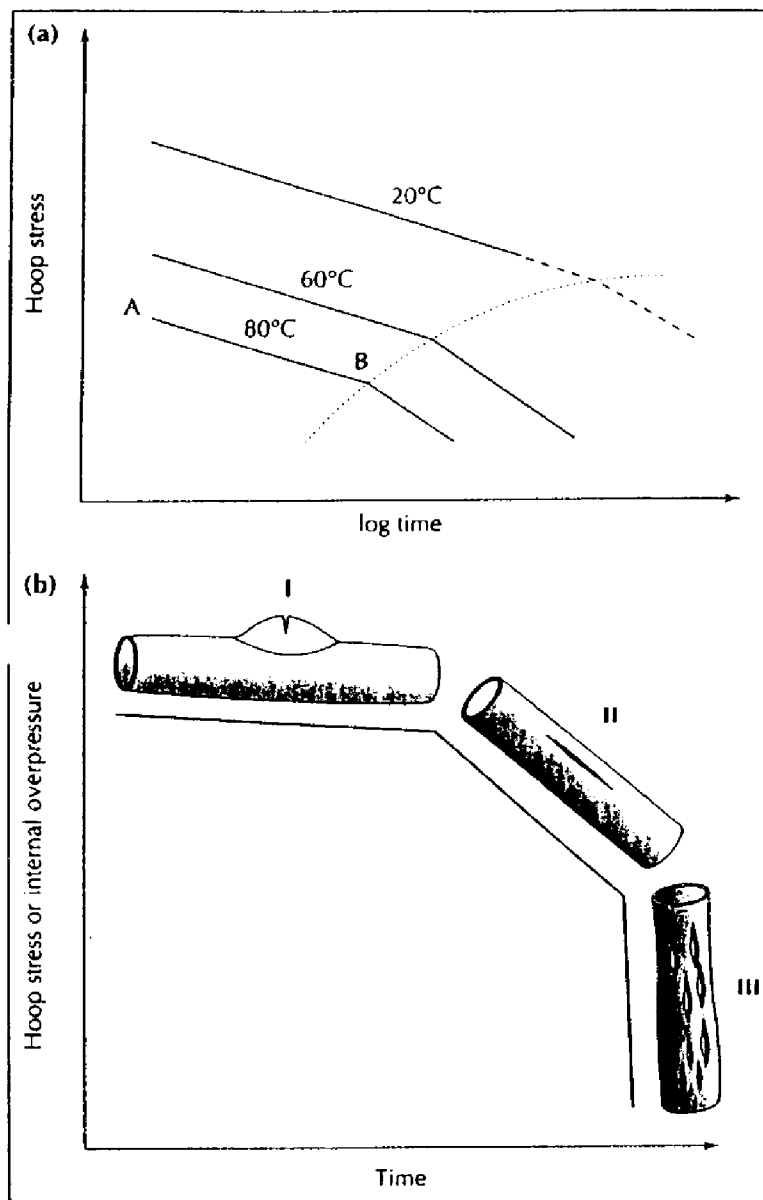
IC velmi dobře simuluje proces tvoření smykového pásu v trubce, aniž dochází k rychlému šíření křehké trhliny. [15] Je zde opět podobnost s Charpyho testem. Vrub zasahuje do 85% šířky vzorku a testování se uskutečňuje v širokém rozsahu teplot. Resultátem je energie způsobující šíření trhliny, kdy se vlastně stanovuje zlom na křivce proti teplotě.

#### **2.4.1.3 Životnost PE trubek**

Existuje několik generací polyetylenových trubek. První a druhá, využívaná pro rozvody vody a plynu, má minimální požadovanou pevnost (MRS) 6,3 resp. 8 MPa. Proto jsou materiály označovány jako PE 63 a PE 80. Třetí generace PE trubek je materiál známý jako PE 100 s hodnotou MRS rovnou deseti.

Toto stanovení je založeno na tlakovém testu a metodice dle ISO (1994): „Thermoplastic pipes for the transport of fluids - Methods of extrapolation of hydrostatic stress rupture data to determine the long-term hydrostatic strength of thermoplastic pipes materials.“ [16] V této normě je uvedeno, že trubky vyrobené z materiálu PE 63, PE 80 či PE 100 mají mít životnost 50 let při teplotě 20°C a tlaku vyvolávající ve stěně trubky obvodové napětí 6,3, 8 resp. 10 MPa. Na obr. 12a jsou znázorněny křivky závislosti časové pevnosti na teplotě (výsledek tlakových testů). S využitím superpozice teplota - čas se provede extrapolace na teplotu 20°C a 50 let. Při dané teplotě mají tyto křivky typický průběh, který odpovídá různým typům porušení (obr. 12b). [16]

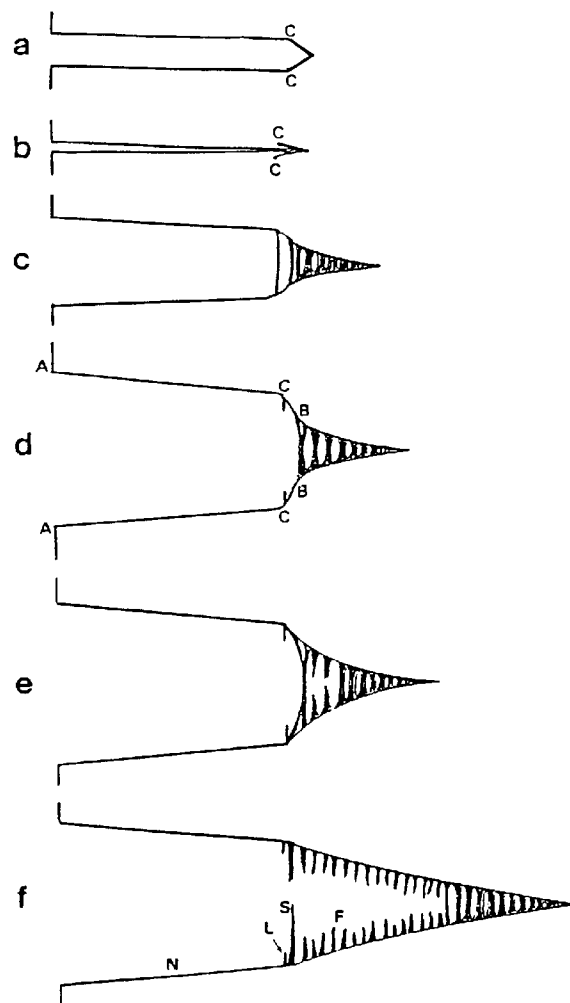
Běžně se provozní podmínky zatížení potrubí pohybují okolo teploty 20°C po dlouhou dobu (oblast II na obr. 12b). Toto zatížení vyvolává tzv. „long term brittle failure“. Způsob porušení je simulován výše uvedeným standardním tlakovým testem. Nevýhodou tohoto testu však je jak to, že neumožňuje sledovat kinetiku procesu porušování, tak že je časově velmi náročný, což pro vývoj nových či modifikovaných typů HDPE znamená hledat urychlené testy se stejnou vypovídající schopností z předpokladu sledovat kinetiku procesu porušování.



Obr. 12. Závislost obvodového napětí ve stěně trubky na čase [16]

#### 2.4.1.4 Lomově - mechanické hodnocení

Polyetylen se pod kritickou hodnotou faktoru intenzity napětí ( $K_{IC}$ ) a v blízkosti normální teploty porušuje v důsledku pomalého šíření trhliny. Tímto způsobem probíhající mechanismus porušování zahrnuje formaci křezů v místě vložení koncentrátoru napětí (vrub–trhlina) a následný růst a porušování křezů, které je doprovázeno pomalým růstem trhliny. Proces je znázorněn na obr. 13.

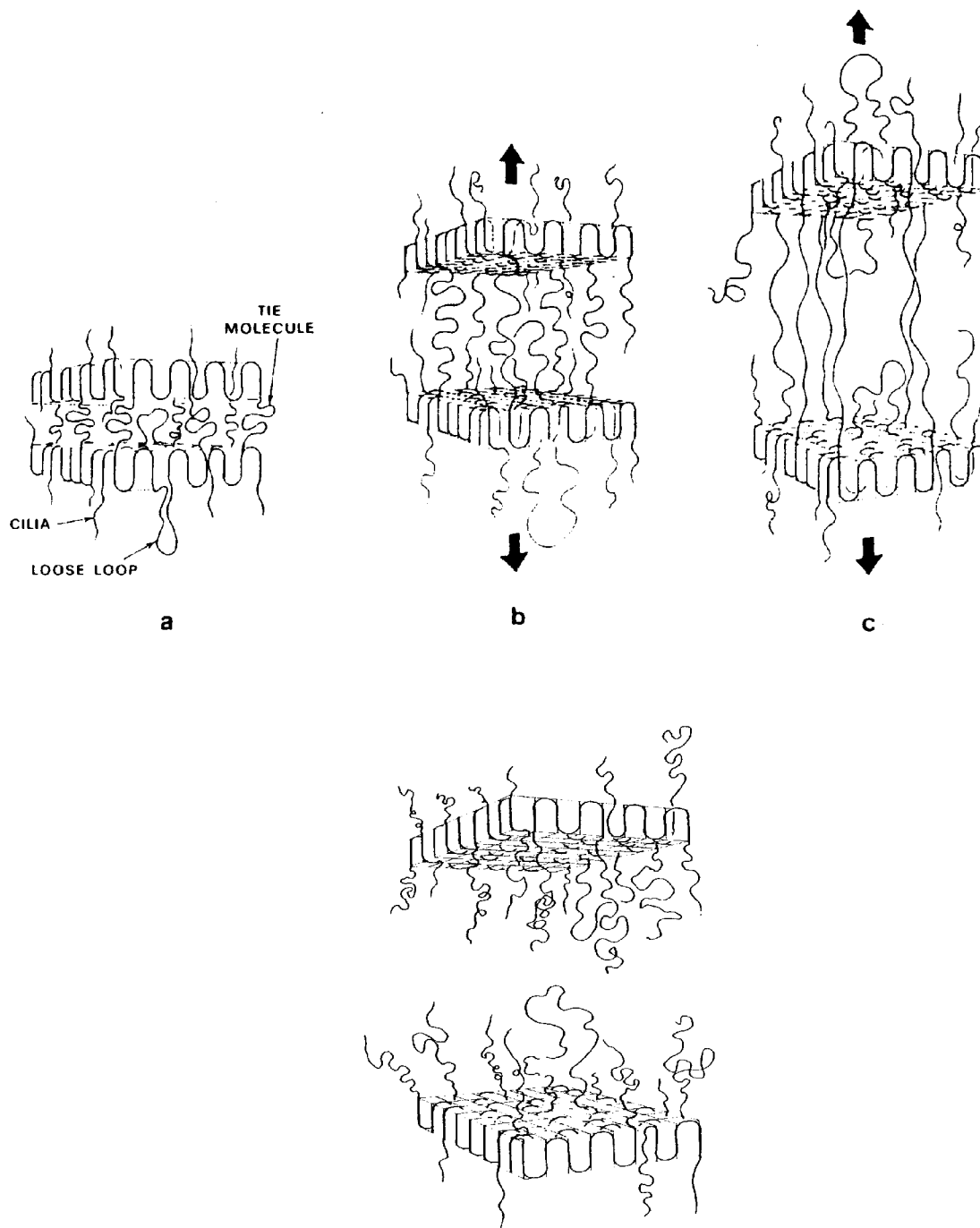


Obr. 13: Schematické znázornění rozvoje poškozené zóny a) poškození v okamžiku vložení žiletky, b) po odstranění žiletky, c) po částečném zatížení, d) po plném zatížení, e) iniciace trhliny, f) růst trhliny [16]

Polypropylen ale vykazuje poněkud jiný charakter. Kinetika procesu porušování je zde řízena rozvojem procesní zóny zaplněné křejzy, nikoliv pomalým prorůstáním trhliny.

Pohledem ze strukturního hlediska tento proces obsahuje také rozmotávání tzv. „tie“ neboli spojovacích molekul (obr. č. 14a, b, c).





Obr. 14: Schematické znázornění procesu porušování [16]

Proces probíhá pod nízkým napětím a tedy po určité době, kdy dojde k vyčerpání energie, se zpomalí. Stále tu probíhá rozmotávání „tie“ molekul a relaxace fibrilární struktury. Rozplétání tie molekul řídí rychlost pomalého šíření trhliny.

Nakonec dochází ke konečnému nestabilnímu křehkému lomu, protože napětí nemůže být přenášeno jen několika spojovacími molekulami. Tuto konečnou fázi lze charakterizovat hodnotou lomové houževnatosti, jak bylo popsáno v kapitole 4.1.2.

## 2.5 Strukturní metody

### 2.5.1 Temperature Rising Elution Fractionation

Temperature Rising Elution Fractionation neboli TREF metoda je vyvíjená pro separaci polymeru na bázi krystalinity. Její uplatnění je široké, ale hlavním použitím je aplikace v oblasti analýz semikrystalických polyolefinů.

TREF metoda byla vyvíjená díky touze produkovat lineární nízkohustotní polyetylen (LLDPE) s úzkou distribucí postranních komonomerních větví. Dnes se výzkum zaměřuje na studium především HDPE a MDPE připravených za různých polymerizačních podmínek a za účinku široké škály katalytických systémů. Hlavní aplikací jsou polyetylenové trubkové materiály s vysokou odolností vůči trhlinám a lomu, což závisí na morfologii a strukturních charakteristikách materiálu.

TREF metoda je technikou pro analýzu semikrystalických polymerů separujících na základě rozdílných krystalizačních vlastností, jež jsou de facto funkcí struktury resp. distribuce krátkých komonomerových větví. Je ale také pomocnou metodou pro lepší pochopení mikrostruktury polyolefinů, polymerizačních mechanismů či povahy katalýz. Preparativní metoda TREF se také používá pro ulehčení studia fyziky polymerů.

TREF je separační technikou vhodnou pro polymery schopné krystalizovat během frakcionace, která je založena na bázi krystalinity.

Široká aplikace TREF u polyolefinů vychází z následujících charakteristik:

1. Spousta polyolefinů je schopná krystalizovat.
2. Polyolefiny jsou rozpustné v rozpouštědlech, jako je např. xylen či dichlorbenzen při vysoké teplotě (nad 100 °C). Frakcionace může být uskutečněna i bez speciálních chladících zařízení a teplota je lehce kontrolovatelná.
3. Nehomogenní struktura komonomerních větví polyolefinů připravených konvečními Ziegler–Nattovými katalyzátory, což dovoluje eluovat frakce polymeru v širokém teplotním rozmezí a tím pádem jsou vhodné pro TREF analýzu.

Podrobné informace ohledně polymerní struktury a povaze katalytických aktivních míst je možné získat z analýzy polymerních frakcí získané právě preparativní TREF, dalšími metodami jako např. GPC, FTIR, kterými se budeme zabývat později.

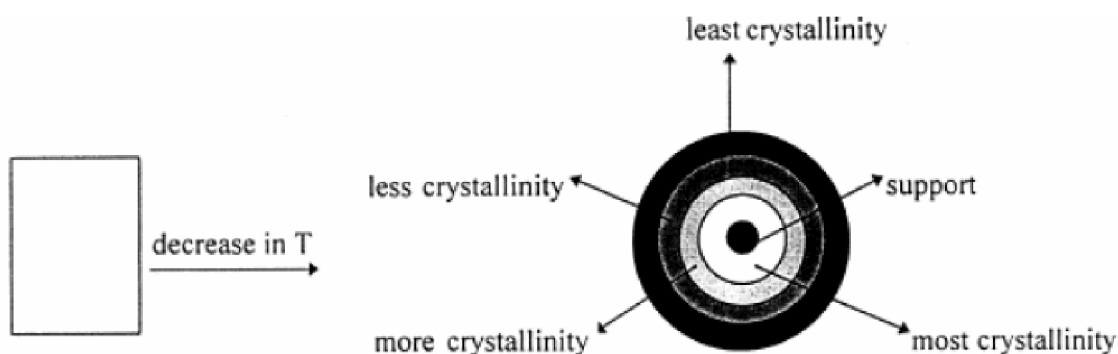
#### 2.5.1.1 Mechanismus TREF

Mechanismus separace technikou TREF dělíme na dvě části. V prvním kroku se zředěný roztok polymeru nanese do malého množství inertního nosiče (např. silikagel) při teplotě 140 °C a poté se v daném teplotním intervalu směs pomalu ochlazuje až na pokojovou teplotu.

Přestože se klesající krystalinita zobrazí v nízké rozpouštěcí teplotě, frakce polymeru se vysráží z roztoku a obalí částice inertu ve vrstvách, které patří rozdílné krystalinitě při postupně klesající teplotě. Nejlehčí krystalizující frakce jako první vytvoří nános na inertě, obalí ho a tvoří vnitřní vrstvu. Frakce s nejmenší krystalinitou tvoří vrstvu jako poslední, jedná se tedy o vrstvu povrchovou. Pomalá rychlost chlazení zajistí obalení inertu frakcemi polymeru v závislosti na jejich krystalinitě a také zabezpečuje optimální separaci. Tím se vytrácí významný vliv molekulové hmotnosti. Prudký stupeň chlazení však může vést ke kokrystalizaci frakcí s rozdílnou krystalinitou.

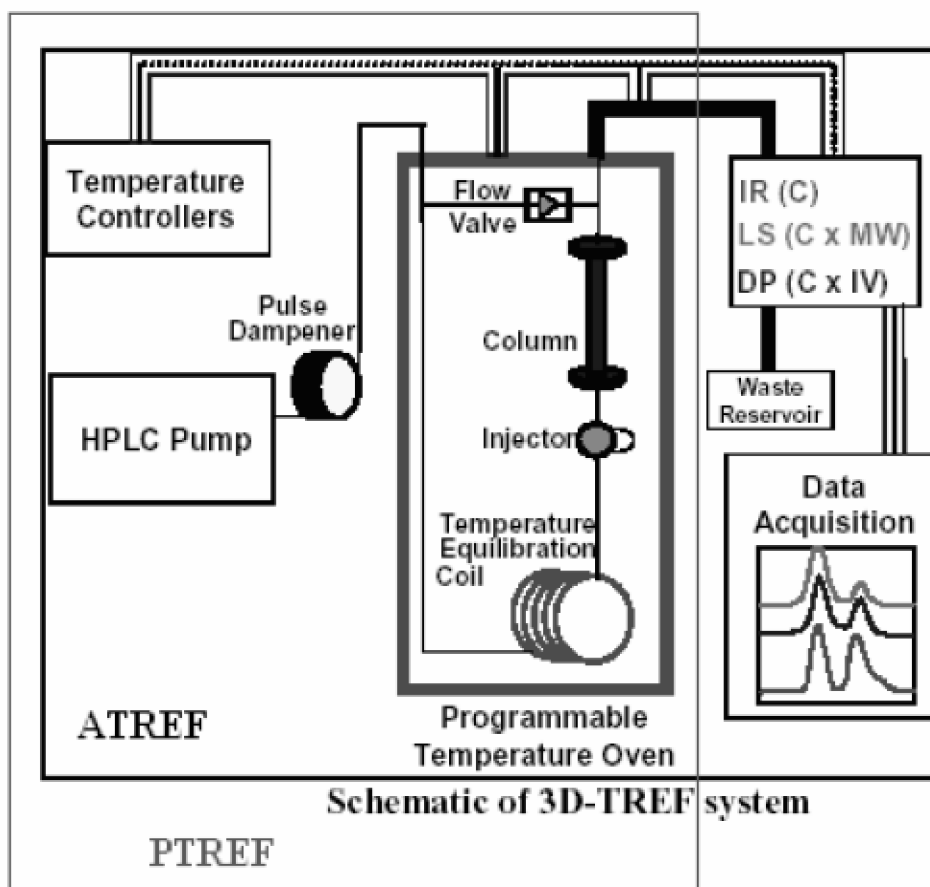
V druhém kroku je usazený polymer, tvořící mnohvrstevný obal částic nosiče, postupně eluován rozpouštědlem vlivem rostoucí teploty, ať už kontinuálně či stupňovitě.

Za nižší teploty se rozpouští povrchová vrstva, která obsahuje inert, a s rostoucí teplotou eluce se postupně rozpouští frakce o vyšší krystalinitě.



Obr. 15: Rozdělení krystalinity v závislosti na teplotě [22]

Od konce 70. let tato metoda prošla instrumentálním vývojem a v současné době se komerčně dělí na dvě varianty – preparativní a analytická. Základní uspořádání je stejné jak pro preparativní TREF (PTREF), tak i analytickou TREF (ATREF) viz obrázek 15.



Obr. 16: Schematické znázornění TREF [22]

Výsledkem PTREF jsou jednotlivé frakce v pevném stavu, jež můžeme následně zkoumat dalšími strukturně analytickými metodami, mezi něž patří např. DSC, NMR, FTIR, GPC. Současně získáme distribuci hmotnostního zlomku (frakce) v závislosti na eluční teplotě ve formě grafu či tabulky charakterizující analyzovaný materiál.

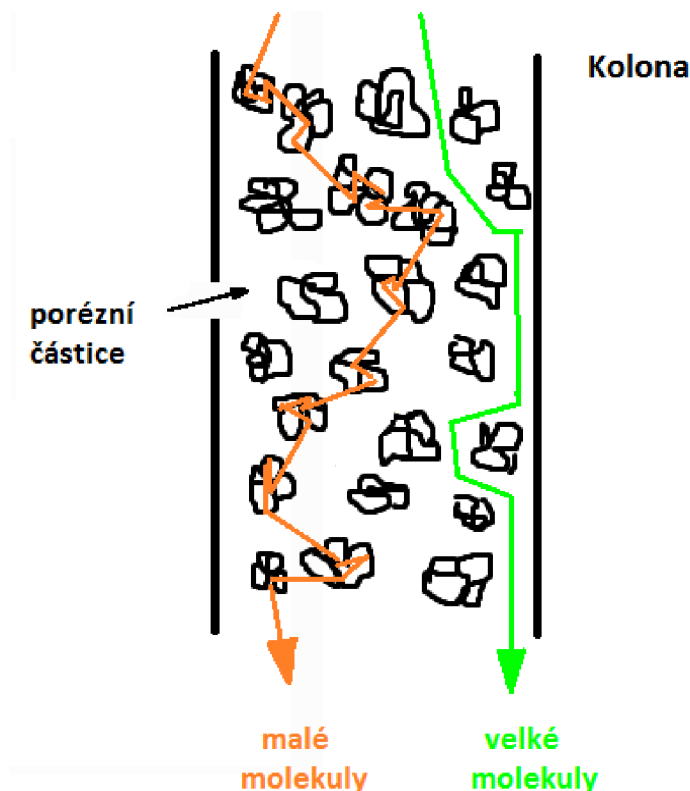
Výsledkem ATREF je záznam získaný vhodným koncentračním detektorem na výstupu kolony, přičemž koncentrace eluátu je zaznamenávána jako funkce eluční teploty. Záznam je charakteristický pro daný polymerní materiál.

### 2.5.2 Gelová permeační chromatografie

Gelová permeační chromatografie (GPC) je separační metoda založená na rozdělení molekul podle své velikosti a tvaru molekul dělené složky. GPC je vhodná pro analyty o relativní molekulové hmotnosti přesahující hodnotu 500.

Dochází k rozdělování látek mezi pohyblivou část mobilní fáze, která se nachází mezi jednotlivými zrny gelu (volný objem kolony  $V_0$ ), a nepohyblivou část mobilní fáze, nacházející se uvnitř pórů gelu (objem pórů gelu  $V_i$ ). K separaci molekul dochází při průchodu kolonou

v důsledku permeace do pórů naplněných rozpouštědlem. Malé molekuly pronikají do pórů gelu hlouběji a mají tudíž vyšší hodnoty retenčních objemů než větší molekuly. [22] Velké molekuly, jež pro svou velikost neproniknou do pórů gelu, postupují kolonou stejnou rychlostí jako stacionární fáze. Mechanismus dělení molekul metodou GPC je tedy obdobou „molekulového síta“.



Obr. 17: Schematické znázornění kolony GPC

Pro retenční objem  $V_R$  zde platí retenční rovnice mající tvar:

$$V_R = V_0 + K_d \cdot V_i ;$$

kde  $V_0$  představuje volný objem kolony,  $V_i$  objem pórů gelu a  $K_d$  distribuční konstantu.

Distribuční konstanta závisí na velikosti pórů gelu a na dané látce takto:

- Velké molekuly nepronikají do pórů gelu, proto je jejich koncentrace ve stacionární fázi nulová. Distribuční konstanta je také nulová:

$$K_d = \frac{c_s}{c_m} = 0, \text{ a proto } V_R = V_0.$$

Jedná se o exkluzi molekul složky.

- Malé molekuly pronikají do libovolné hloubky pórů gelu. Nastává totální permeace, což znamená, že jejich koncentrace ve volné mobilní fázi i uvnitř pórů je shodná.

$$K_d = 1; \quad V_R = V_0 + V_i.$$

Tzn., že retenční objem souvisí s velikostí molekuly a tím také s její relativní molekulovou hmotností  $M_r$ . [22]

$$V_R = A - B \log M_r;$$

kde jsou A a B konstanty pro danou soustavu.

Volba gelu pro analýzu závisí na velikosti separovaných molekul a taktéž na jejich chemických vlastnostech. Pro látky ve vodě rozpustné se používají hydrofilní gely, mezi něž patří Sephadex (dextran zesíťovaný epichlorhydrinem), mobilní fází je voda s přídavkem organického rozpouštědla. Kdežto pro látky ve vodě nerozpustné se využívají hydrofobní gely, např. Styragel (kopolymery styrenu a divinylbenzenu), mobilní fází tvoří aromatické, chlorované a některé heterocyklické uhlovodíky.

Pro separaci hydrofobních i hydrofilních látek existují i univerzální gely na bázi silikagelu a porézních skel.

### 2.5.3 Infračervená spektroskopie

Infračervenou spektroskopii (FTIR) řadíme mezi analytické techniky určené zejména pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin, ale také pro stanovení anorganických látek.

Princip metody je založen na absorpci infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Absorpcí záření dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly.

Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. [24] Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje ( $I_0$ ). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus  $1/T$ . Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočeta, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární. [25]

Dle absorpčních pásů v získaném spektru jsme schopni určit přítomnost funkčních skupin a to v intervalu od 4000 do 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Jedná se o skupiny např. – OH, C=O, N-H,  $\text{CH}_3$  aj. Pásky v oblasti 1500 až 400  $\text{cm}^{-1}$  jsou oblastí nazývané „oblast otisku palce“ (fingerprint region).

Neznámou analyzovanou látku dnes můžeme identifikovat pomocí vyhledávacích programů či digitalizovaných knihoven infračervených spekter. V současné době se objevují programy umožňující simulovat infračervené spektrum organických molekul.

#### 2.5.4 Potenciometrie

Potenciometrie je metoda využívající se pro stanovení aktivity (koncentrace) sledované látky měření elektromotorického napětí elektrochemických článků, které nejsou proudově zatíženy (článkem protéká prakticky nulový proud). Je-li aktivita stanovené složky určována přímo z hodnoty elektromotorického napětí článku, jedná se o přímou potenciometrii (např. měření pH). [26]

Elektrochemické články, které se při potenciometrických metodách používají, se skládají ze dvou elektrod a to z elektrody měrné (indikační), jejíž potenciál je závislý na koncentraci stanovené látky a elektrody referentní, jejíž potenciál je za daných podmínek konstantní. Jako referentní elektrody se používají např. elektrody chloridostříbrné, chloridortuťné (kalomelové) a merkurosulfátové; jako měrné pak většinou elektrody z kovu, jehož ionty jsou obsaženy v měřeném roztoku, nebo iontově selektivní elektrody membránové, z nichž nejznámější je elektroda skleněná. [26]

Základem analytického využití potenciometrie je Nernstova rovnice:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}};$$

kde E je elektrický potenciál elektrody,  $E^0$ –standardní elektrodový potenciál, R–molární plynová konstanta (8,314 J/K.mol), T–teplota (v kelvinech), n–počet vyměněných elektronů, F–Faradayova konstanta (96485 C/mol) a a je aktivita oxidované nebo redukované formy.

Aplikace metody je především pro měření koncentrace či pH analyzovaného roztoku, dalšími aplikacemi jsou potenciometrické sensory plyných látek, potenciometrické biosensory; solid-state sensory plyných látek.

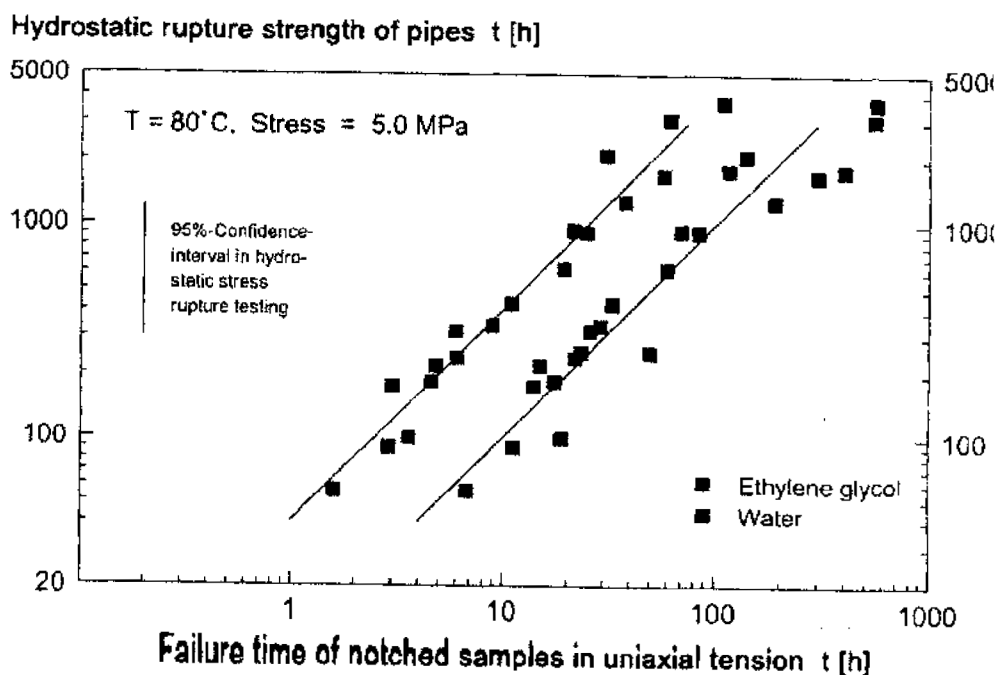
### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Cíl práce

Cílem této diplomové práce je studovat vliv různých detergentů (Arkopal N 090, N 110), na životnost vybraného typu PE. Životnost je stanovena s využitím urychleného FNCT. Úkolem je analyzovat vliv různého typu detergentů na životnost.

#### 3.2 Současný stav poznání v oblasti vlivu detergentu na životnost stanovenou FNCT testem

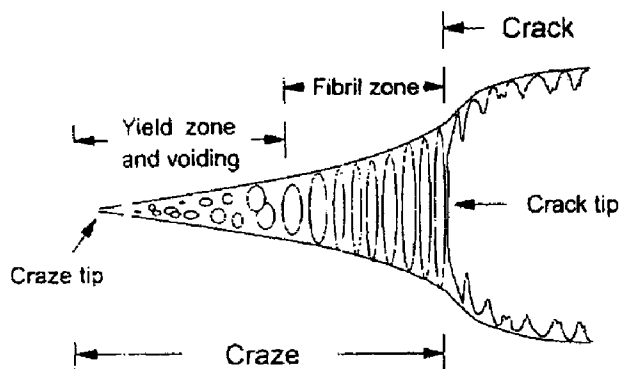
V práci <sup>37</sup> byl sledován, mimo jiné, vliv detergentu na FNCT u trubkového materiálu HDPE. Jako prostředí byl zvolen etylen glykol a čistá voda (obr. 18).



Obr. 18: Vliv detergentu u HDPE

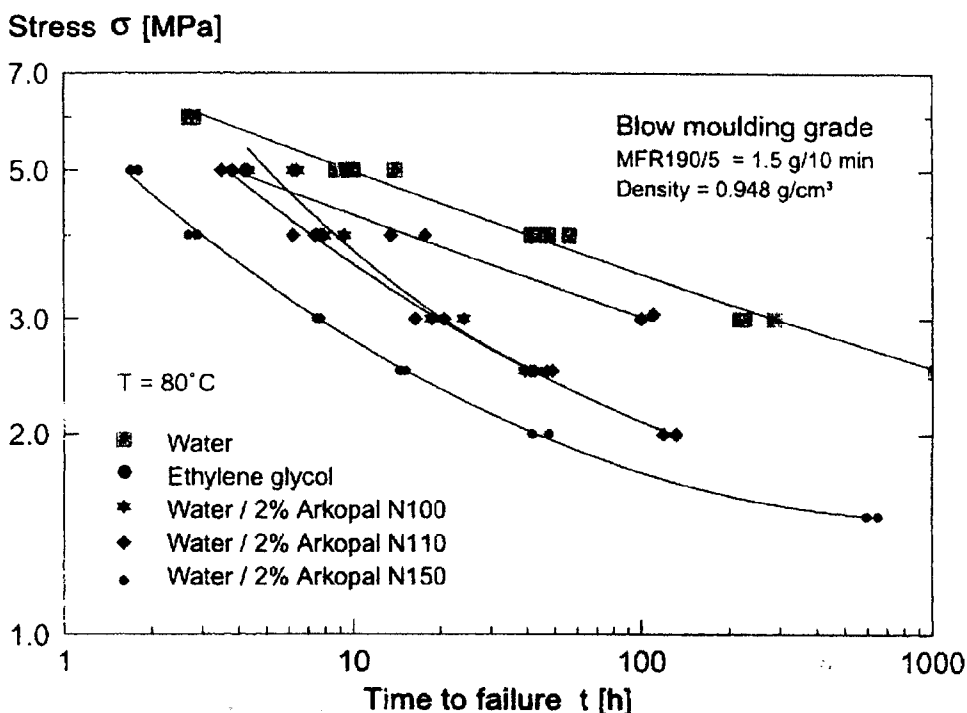
Byl potvrzen urychlující účinek etylen glykolu oproti vodě (faktor 4). V případě materiálů, kde čas do lomu je srovnatelný s časem klasického tlakového testu je účinek urychlení (v etylen glykolu) dán faktorem asi 40. Samozřejmě, že dalšího urychlení (při časech > 1000 h) lze dosáhnout zvýšením napětí resp. teploty. Takovýto krok má však limitující úspěch. Růst trhliny a krevců může být urychlen použitím vhodného media a napětí. Před trhlinou dochází ke krevcování a vydloužení polymerů (viz. obr. 19).





Obr. 19: Schematické znázornění dlužení křežů před trhlinou.

Některé látky drastickým způsobem redukuje únosnost fibril, které přemostují křež. Porušení fibril lze chápat jako fyzikální interakce, které umožňují rozmotávání napjatých řetězců. Vzhledem k jemnosti fibril a vysoké porositě křežové zóny, může prostředí snadněji pronikat a plastizovat fibrily, které předcházejí růstu trhliny. Ukázalo se, že tento efekt podporují neionizující povrchově aktivní látky na bázi nonylphenolpolyglycoether (Igepal, Arkopal - obr. 20).



Obr. 20: Vliv detergentu na životnost.

Urychlení tohoto procesu nastává u dlouhých časů, při nízkých napětích. U krátkých časů a vyšší napětí tento efekt prakticky vymizí, přesto se jedná o křehké porušení, fibrily se přetrhávají před tím, než dojde k jejich zplastizování.

Je známo, že odolnost PE proti „stress crackingu“ závisí na molekulové hmotnosti a strukturních charakteristikách jako je počet krátkých bočních větví (SCB) a jejich

zabudování do molekul s nízkou resp. vysokou molekulovou hmotností. Vzhledem k velké variantnosti vlastností v rámci jednoho typu PE, není možné, aby životnost byla posuzována pouze podle MFR a  $M_w$ .

### **3.2.1 Vliv uměle připraveného vrubu**

Vliv uměle připraveného vrubu a jeho ostrost má důležitou úlohu v lomové mechanice, neboť koncentrace napětí je úměrná ostrosti vrubu. Autoři v článku [37] ukazují, že až do rádiusu 0.25mm nebyla pozorována změna času do lomu. Změny byly pozorovány u velmi tupého vrubu (1 mm), nicméně čas se prodloužil, ale ne významně. Lze konstatovat, že koncentrace napětí je spíše dána kluzovými vlastnostmi materiálu, než počáteční ostrostí vrubu. Autoři článku také studovali vliv geometrie zkušebního tělesa, hlavně pak ve vztahu k podmínkám rovinné deformace. Bylo konstatováno, že ani tato podmínka resp. její částečné porušení (jiný constrain faktor) nezpůsobuje příliš velký rozdíl v čase do lomu.

### **3.2.2 Vliv změny teploty**

Vliv změny teploty může být chápán stejně jako změna prostředí. Mobilita řetězců se s teplotou zvětšuje a  $\alpha$  proces v PE je důležitý v souvislosti s difusí pevných řetězců. Dále roztavení malých krystalů (začíná u cca 60 °C) redukuje constrain, který potlačuje difuzi krystalů. Podmínky měření je nutno nastavit tak, aby zkouška probíhala v oblasti křehkých lomů.

### **3.2.3 Vliv várek PE**

Autoři porovnávali produkci v roce 1984 a vliv media. Ukázalo se, že rozdíly jsou kompenzovány stupněm rozpustnosti. Čas do lomu u vzorků s vyšší odolností proti SCG se prostředím redukuje více, než u vzorků s nižší odolností proti SCG. Vysvětlení je přes plastifikační efekt, je menší, jestliže se fibrily poruší rychleji.

Ukazuje se, že změna složení roztoku má vliv na čas do lomu a proto je nutné vždy porovnávat časy do lomu při stejném složení roztoku.

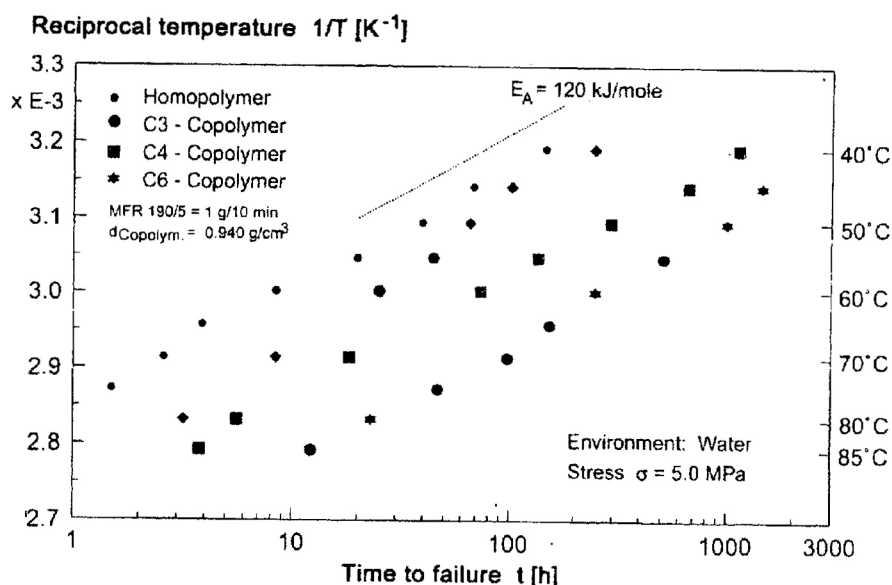
### **3.2.4 Vliv koncentrace**

Tento vliv byl sledován u Igepalu Co-630 při 50 °C. Bylo zjištěno, že redukce času se nemění, je-li koncentrace v rozmezí 0,1 až 20%. Z hlediska chemického Igepal Co-630 odpovídá Arkopalu N 100. Byly porovnány tyto závěry s testy s Arkopalem N1 00 při 80 °C. Obecně rozpustnost ve vodě klesá s růstem teploty. Bylo konstatováno, že čas do lomu se nemění v oblasti koncentrací od 0,2 do 10%. Tento jev, i když na první pohled překvapující, je vysvětlitelný. Nad kritickou koncentrací micel se formují vratné agregáty (s rozměry koloidů). Koncentrace detergentu ve vodě je tedy konstantní a nezávislá na nominální koncentraci. Detergent musí difundovat do pórů v křezové zóně, aby ovlivnil efekt plastifikace fibril. Tento přenos je možný pouze, ze začátku, přes vodní složku.

I nad hodnotou bodu zakalení, kdy se detergent separuje od vody, se nemění koncentrace molekul detergentu v roztoku. Roztok je velmi stabilní, ale mění se pomalu s časem a zvláště při zvýšené teplotě. Hydroxylové skupiny jsou oxidovány rozpuštěným vzduchem, což je pozorováno změnou - poklesem pH hodnoty. Arkopal N 150 má bod zakalení mezi 92-95 °C dává průhledný roztok při 80 °C, ale zakalí se po cca 2 týdnech. Ukázalo se, že čas do lomu se nemění ani po roce, byla-li lázeň udržována na konstantní teplotě a dobře míchaná. Čas do lomu začal prudce stoupat, když se detergent usazoval na povrchu testovaných vzorků.

### 3.2.5 Vliv teploty

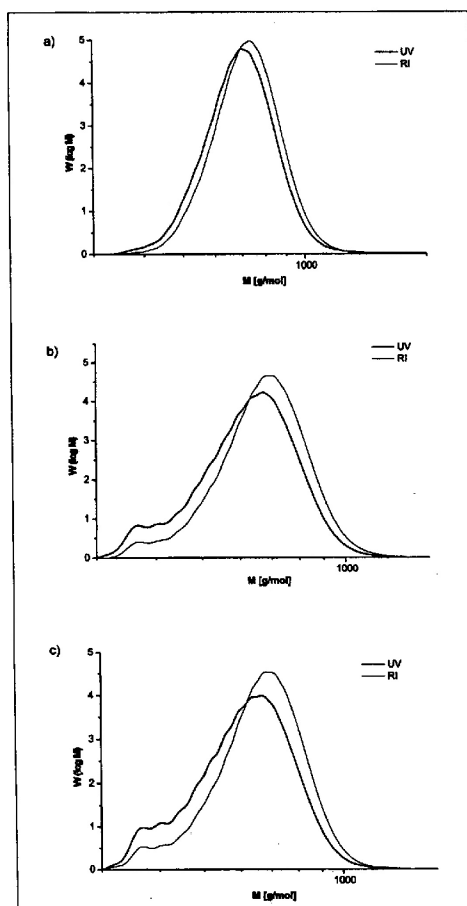
Data získaná z FNCT velmi dobře fixují Arheniův zákon (obr. 21). Aktivační energie odpovídá hodnotám, které našel Williams a Brown.



Obr. 21: Vliv teploty na hodnoty času do lomu pro několik typů PE.

Otázkami stárnutí roztoku, konkrétně Arkopal N 100 se zabývají autoři v publikacích [34,35,36].

Konkrétně v publikaci <sup>36</sup> byla v průběhu FNCT testu měřena vodivost roztoku a hodnota pH. Jednalo se o Arkopal N 100 při 80 °C a konstantním zatížení 4 MPa. Ukázalo se, že z původní hodnoty 5,3 klesla hodnota pH na 3,2 po 200 hodinách (roztok se stával kyselejší) a pak se v podstatě neměnila do cca 1150 hodin. Elektrická vodivost stoupala spojitě. Jako doplněk k těmto měřením byly odebírány vzorky roztoku, odpařena voda a měřena distribuce  $M_w$  pomocí GPC analýzy (obr. 22).



Obr. 22: Změna distribuce  $M_w$  s časem. (1 hod, 400 hod, 1150 hod).

Autoři na závěr konstatují, že:

- Změna pH a elektrické vodivosti roztoku ukazuje na to, že během stárnutí probíhají chemické reakce a že roztok není v chemické rovnováze.
- GPC analýza ukazuje změnu v distribuci  $M_w$ , vznikají *shouldry* v nízkomolekulárních oblastech a to s rostoucím časem. Tato skutečnost je důsledkem toho, že volný polyetylglykol z NPE řetězce se odštěpí a v důsledku toho roste PEG v roztoku.
- Důležitou úlohu v degradaci Arkopalů N 100 hraje hydrolyza.
- Bylo ukázáno, že tato reakce mění čas do lomu a je tedy nutno porovnávat časy pro stejné detergenty.

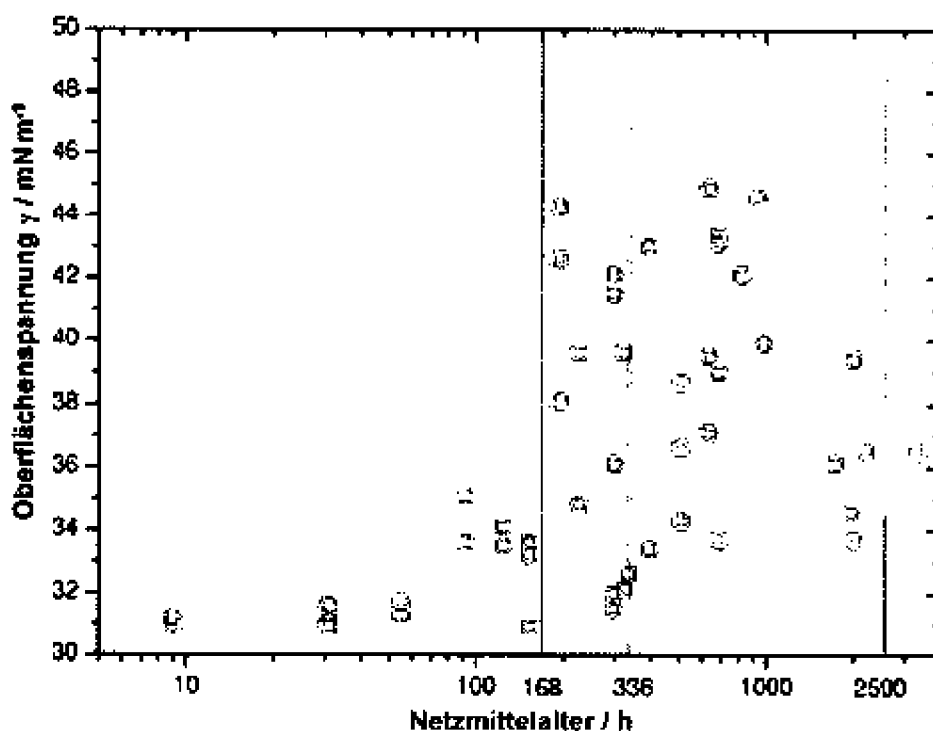
V práci [34] autoři se zabývají vlivem typu resp. polohy vruby na životnost. Konstatují, na rozdíl od autorů publikace [37], že je rozdíl významný. Porovnávali ale zkušební tělesa odebraná z trubek a vruby dle FNCT a 2NCT (liší se tvarem trubky - jedná se o dva vruby proti sobě). Tato skutečnost je důsledkem vnitřních pnutí a rozdílné morfologie po průřezu stěny trubky.

Autoři v článku [35] analyzují podobné vlivy jako autoři v práci [37]. Konkrétně vliv teploty, stárnutí roztoku, zatížení na účinnost detergentu a poté na čas do lomu. Výsledky jsou konfrontovány s normou ISO 16770. V normě je doporučeno, aby roztok před aplikací stárnul

336 hodin a po 2 500 hodinách byla jeho účinnost porovnána s referenčním vzorkem. Autoři ukazují, že měření účinnosti roztoku dle hodnot pH resp. IR analýzou dává velmi rozdílné výsledky v závislosti na použitém zařízení a pracovišti. Na pracovišti autorů byla použita, kromě již zmíněných metod, nová metoda - měření dynamického povrchového napětí detergentu. Povrchové napětí  $\gamma$  je možné termodynamicky vyjádřit jako derivaci volné enthalpie podle plochy při konstantní teplotě  $T$  a konstantním tlaku  $p$ .

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}$$

Pomocí přístroje (balasendrucktensiometer) se změří povrchové napětí a koncentrace (obr. 23). Ze závislosti povrchového napětí na teplotě se dá usuzovat na homogenitu materiálu. Porovná-li se výsledky měření povrchového napětí s časem do lomu z FNCT, pak lze konstatovat, že zkoušky, které započaly s roztokem stárnoucím kratší dobu než 100 hod, vedou k nižším časům. Během procesu stárnutí dochází k posunu přechodové teploty (k nižším hodnotám). Ukázalo se též, že při koncentracích větších než cca 0,5% není pozorován rozdíl v povrchovém napětí.

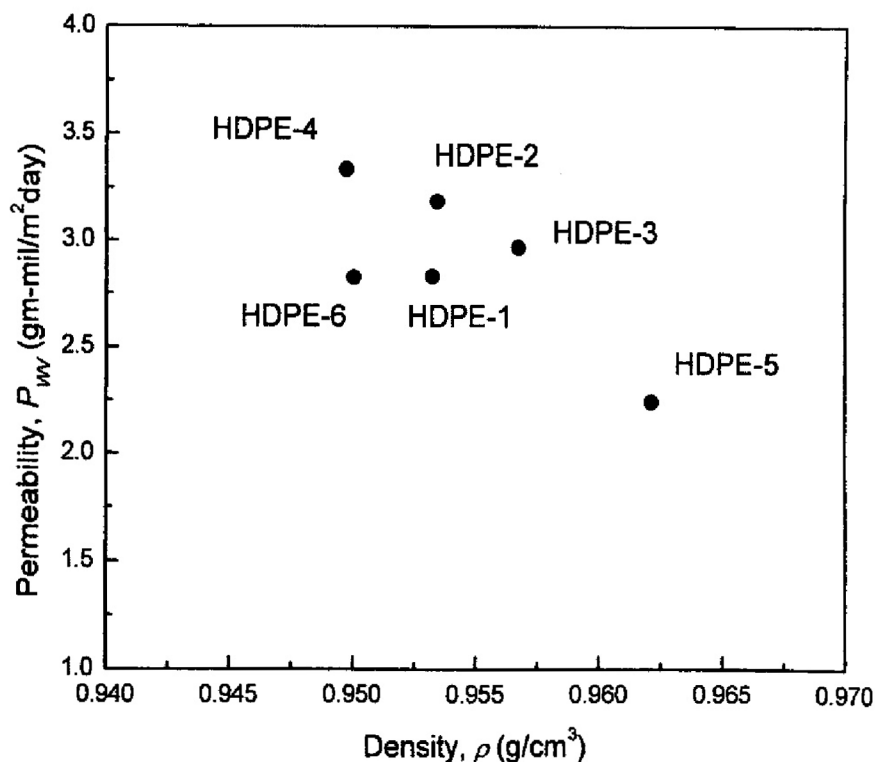


Obr. 23: Vliv doby stáří roztoku na povrchové napětí

### 3.2.6 Vliv koncentrace Igepalu na účinnost roztoku

V publikaci <sup>39</sup> autoři se zabývají vlivem koncentrace Igepalu na účinnost roztoku. Konstatují, že existuje určitá optimální koncentrace, při které je vodný roztok Igepalu nejagresivnější. Malé molekuly vody pomáhají přenášet velké molekuly Igepalu do polymeru. Byla tedy korelována propustnost vody do HDPE s výsledky ESCR vlastností.

Byl konstatováno, že Igepal nezpůsobuje chemickou degradaci polymeru, ale snižuje odolnost proti SCG. Dále bylo konstatováno, že závislost koncentrace na času do lomu není monotonií. Polymery s vyšší hustotou mají obecně nižší propustnost. Vyšší propustnost vede k nižším hodnotám času do lomu (obr. 24).



Obr. 24: Závislost propustnosti na hustotě PE.

Lze konstatovat, že dva hlavní faktory kontrolují čas do lomu: (i) SCB, (ii) propustnost.

$$ESCR \approx f\left(\frac{SCB}{propustnost}\right)$$

### 3.3 Použitý materiál a jeho charakterizace

Zkušební tělesa byla vyrobena z materiálu VB 85, který je z hlediska vlastností podobný materiálu PL 10 využívaný pro trubkové aplikace. Materiál PL 10 však obsahuje saze, které by mohly jako zdroj nehomogenit ovlivnit výsledky zkoušky. Srovnání vlastností těchto dvou materiálů je uvedeno v tabulce 4.

Tab. 4: Srovnání materiálu VB 85 a PL 10

VLASTNOST	VB 85	PL 10
Index toku taveniny (190 °C/2,16 kg)	0,092	0,079
Index toku taveniny (190 °C/21,6 kg)	13,96	10,71
Poměr indexů toku taveniny (MFR)	151,74	135,56
Napětí na mezi kluzu [MPa]*	20	20
Hustota [kg·m <sup>-3</sup> ]	945	952
Obsah sazí [%]	0	2,4

\* dle normy ČSN EN ISO527-1

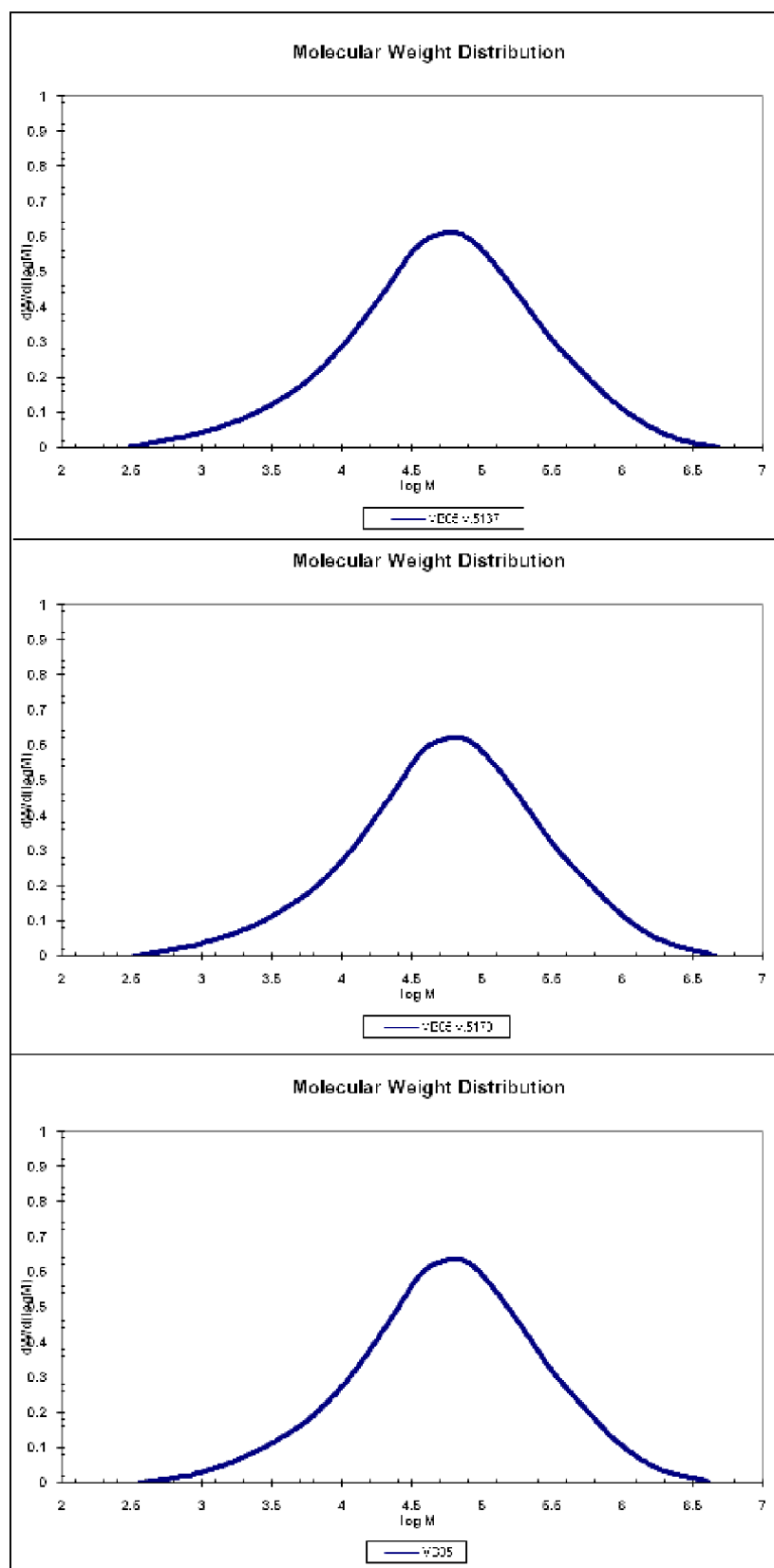
Pro další charakterizaci bylo metodou GPC stanoveno zastoupení molárních hmotností u třech várek materiálu VB 85. Z obrázku 25 lze vidět, že se jedná o unimodální zastoupení molárních hmotností.

V tabulce 5 jsou zaznamenány hodnoty hmotnostně střední molární hmotnosti  $M_w$ , číselně střední molární hmotnosti  $M_n$  a stupně polydisperzity  $D$  (polydisperzní polymerní soustavy obsahují makromolekuly různé velikosti, jejich molární hmotnosti vykazují rozptyl – disperzi, stupeň polydisperzity je pak mírou šířky distribuce molárních hmotností). Stupeň

polydisperzity se vypočítal dle vzorce:  $D = \frac{M_w}{M_n}$ .

Tab. 5: Molární hmotnosti a stupeň polydisperzity získané metodou GPC

VB 85	$M_n$	$M_w$	$D$
várka 5167	13 810	160 300	12,56
várka 5170	15 610	169 550	10,89
várka 5169	16 720	158 650	9,49



Obr. 25: Grafické znázornění zastoupení molárních hmotností stanovených metodou GPC u materiálu VB 85 várky 5167, 5170, 5169



### 3.4 Detergenty

Jako prostředí byly použity:

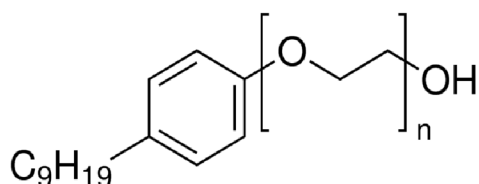
- Tenzidy
- Vzduch
- Destilovaná voda

#### 3.4.1 Tenzidy

Byla použita neiontová povrchově aktivní látka p-nonylfenol ethoxylát, jejíž obchodní název je Arkopal. Jedná se o bezbarvou viskózní kapalinu s mírně nasládlou vůní, kterou řadíme mezi ethery. Obecný vzorec Arkopalu je zobrazen na obrázku 18. Podle počtu n-jednotek (etoxyskupin) rozdělujeme Arkopal do několika skupin, např. je-li  $n=9$  jedná se o Arkopal N 090, je-li  $n=10$  jedná se o Arkopal N 100, je-li  $n=11$  jedná se o Arkopal N 110. Vlastnosti Arkopalu jsou uvedeny v tabulce 6.

Tab. 6: Vlastnosti Arkopalu

Arkopal®	
<b>molární hmotnost</b>	>500
<b>viskozita</b>	350-450 mPa.s při 20 °C
<b>hustota</b>	1,06 g.cm <sup>-3</sup> při 20 °C
<b>nečistoty</b>	≤ 1,0% vody
<b>bod zákalu</b>	50-60 °C



Obr. 18: Strukturální vzorec Arkopalu

### 3.5 Zkušební tělesa

Na lisu Fonijne SBR 140 byla z granulátu lisována deska rozměrů 130x130x6mm a to následujícím postupem.

Uzavřená pozitivní čtvercová forma byla vyhřívána na teplotu 180 °C po dobu 40min. Takto připravená forma byla naplněna naváženým materiálem, jenž byl stejnoměrně rozložen po celé ploše formy. Následně byla forma uzavřená lisovacím jádrem tak, aby byla zaručena kolmost na její spodní část. Uzavřená forma byla přesunuta do lisu, jehož teplota byla nastavena na 180 °C. Forma byla pomalu uzavřena tlakem, přičemž bylo kontrolováno, zda nedošlo k tzv. zakousnutí razníku. Další postup lisování (předehřev, vlastní lisování

a chlazení) je dán v tabulce 7. Po vychlazení bylo jádro formy vyjmuto a deska byla připravena.

Z desky byla připravena zkušební tělesa rozměrů 100x6x6mm. Počet zkušebních těles pro jednu podmínku byl 12. Tělesa byla opatřena obvodovým vrubem do hloubky 1 mm, který byl připraven pomalým vtlačováním žiletky (330  $\mu\text{m}/\text{min}$ ).

Tab. 7: Podmínky lisování dle ISO normy 16770

<b>tloušťka vzorku [mm]</b>	<b>teplota při vlastním lisování [°C]</b>	<b>průměrná rychlost chlazení [°C/min]</b>	<b>doba předehřívání [min]</b>	<b>tlak [MPa]</b>	<b>doba vlastního lisování [min]</b>
6	180	15±2	20	5	10

### 3.6 Zkušební zařízení

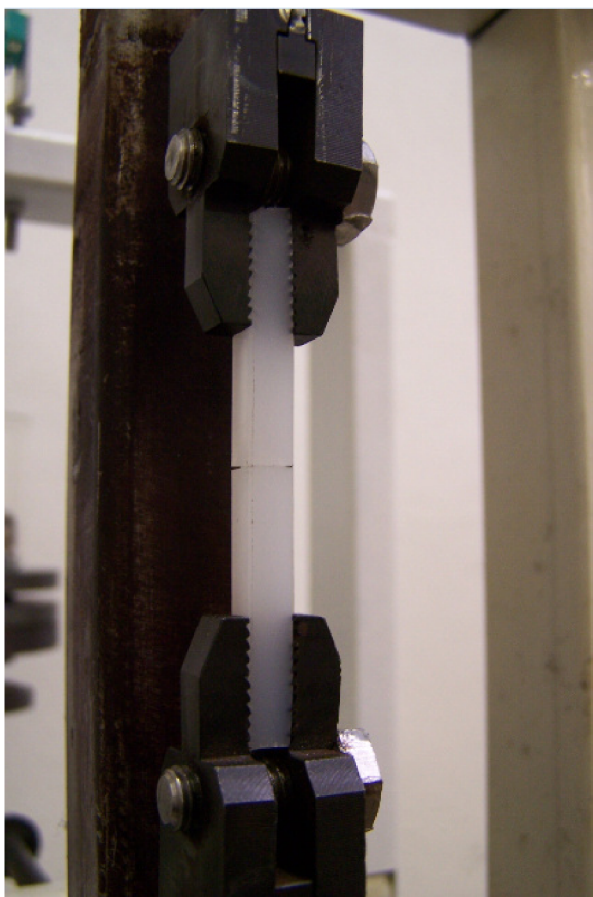
Měření bylo prováděno na experimentální FNCT stanici. Ta byla v prodloužené ose měřeného tělesa osazena dilatometrem Mitutoyo. Zařízení pracuje s přesností na 0,01 mm. Pro uchycení dilatometru byl vyžit původní otvor, jež sloužil k aretaci ramene. Použitá experimentální FNCT stanice je znázorněna na obrázku 19.



Obr. 19: Experimentální FNCT stanice



*Obr. 20: Detail umístění dilatometru*



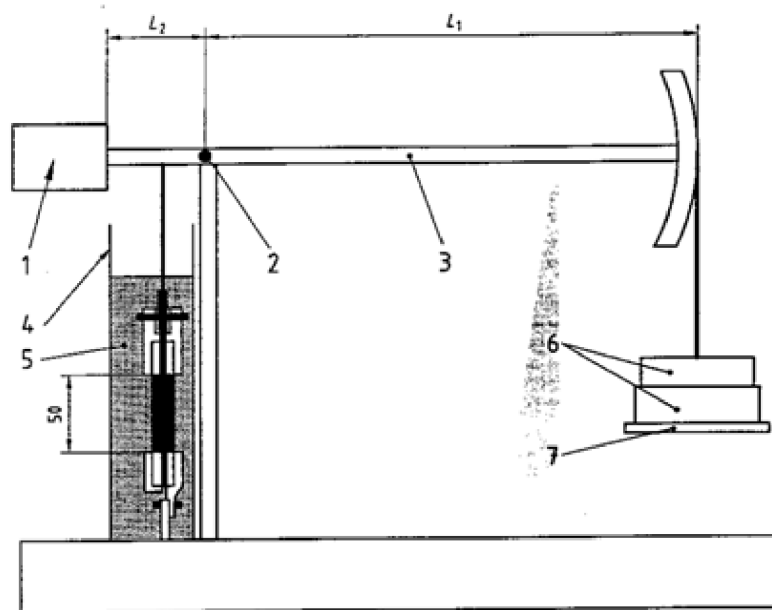
*Obr. 21: Detailní zobrazení uchycení zkušebního tělesa a rozevírání vrubu*

### 3.7 Vlastní měření

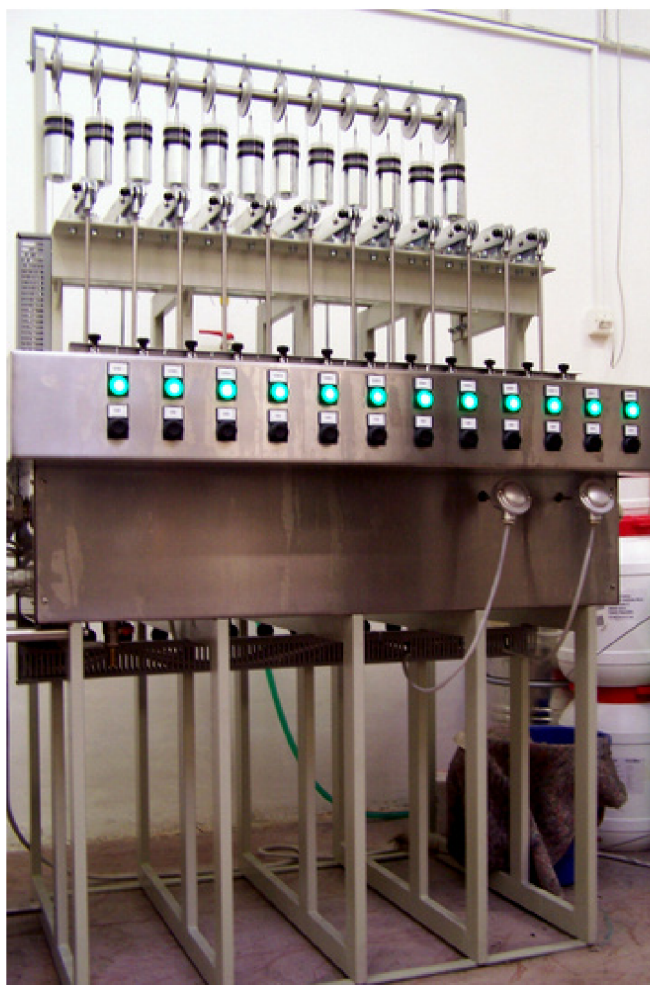
#### 3.7.1 FNCT dle ISO 16770

Tento mezinárodní standard specifikuje metodu stanovení odolnosti vůči lomu polyetylenových materiálů v různém prostředí. Testování se provádí na zkušebních tělesech vyrobených lisováním, ale mohou být použity i finální produkty. Metodu lze rovněž upravit pro testování jiných termoplastických materiálů např. polypropylen.

Schéma zařízení, jež norma určuje, je na obrázku 22, v reálu je zařízení zobrazeno na obrázku 23.



Obr. 22: Schéma zařízení dle ISO 16770 (1–protiváha, 2–upevnění ramene, 3–rameno, 4–příklad vany, 5–zvolené prostředí, 6–závaží, 7–nosič)



*Obr. 23: Stanice FNCT*

Termostaticky kontrolovaná vana obsahující detergent by měla být konstruována tak, aby bylo zajištěno ponoření zkušebního tělesa nejméně nad úroveň vrubu. Teplota by měla být udržována v rozsahu  $\pm 1$  °C, měření času je automatické s přesností  $\pm 1$  min.

Jako prostředí lze použít vzduch, destilovaná voda či roztok detergentu o koncentraci 2 %. Povrchově aktivní látky mohou být různé. V protokolu o měření však musí být specifikovány. Roztoky by měly být po dobu 14 dnů „zestárnuty“ při testovací teplotě (dochází k absorpci, chemickému působení a změně krystalinity PE).

Použitá zkušební tělesa se připravují dle tabulky 7 zobrazeny v kapitole 2.5. Tělesa se vrubují při pokojové teplotě s přesností  $\pm 0,1$  mm.

Napětí je pro každé těleso specifické počítá se dle vzorce:

$$M = \frac{A \cdot \sigma}{9,81 \cdot R}; \text{ kde } M \text{ je hmotnost závaží [kg], } A \text{ je průřez tělesa [mm}^2\text{], } \sigma \text{ je napětí [MPa],}$$

$R$  je poměr ramen zařízení ( $L_1/L_2$ ) a 9,81 je konstanta pro tíhové zrychlení.

Zkušební těleso se umístí do čelistí tak, aby nedošlo k ohnutí, kroucení či prokluzu tělesa, čelisti se upevní na rameno zkušebního zařízení, které je vloženo do zvoleného prostředí, a rameno je zatíženo potřebným závažím.



### 3.7.2 Faktory ovlivňující měření

Před vlastní zkouškou bylo nutné eliminovat některé vlivy, které by mohly ovlivnit výsledky měření. Jedná se o změnu polohy ramene způsobenou především:

- a) deformací vlastního zařízení. Konstrukci zařízení nelze považovat za dokonale tuhou, po vložení zátěže je proto nutné počítat se změnou její geometrie. Změna geometrie byla zjištěna tak, že na kovové těleso bylo vloženo napětí v oblasti 9 MPa. Změna byla zjištěna v ose tělesa 0,14 mm, ale dle předpokladu se tato změna ustavila rychle a poté byla časově nezávislá. Z pohledu kinetického měření ji lze zanedbat, neboť její derivace v čase je rovná nule.
- b) protažení tělesa jako takového. Při vložení napětí na nenavrubované těleso o průřezu 6x6 mm docházelo k postupné změně polohy ramene zkušebního zařízení, která, jak již bylo řečeno, je časově závislá. Lze předpokládat, že se jedná o chování materiálu v oblasti sevření čelistí. Proto byla připravena řada šesti těles s rozdílnou délkou.
- c) změnou způsobenou rozevíráním vrubu. Rozevření vrubu je požadovaná hodnota, jejíž sledování v čase by mohlo vést k predikci chování materiálu za vložení napětí. Je tedy potřebné, aby byl rozdíl mezi změnou polohy ramene způsobenou rozevřením vrubu a polohy způsobené výše popsáním "šumem" co nejvyšší. Ve prospěch tohoto tvrzení hraje zejména skutečnost, že napětí v poloze vrubu je výrazně vyšší než ve zbytku tělesa.

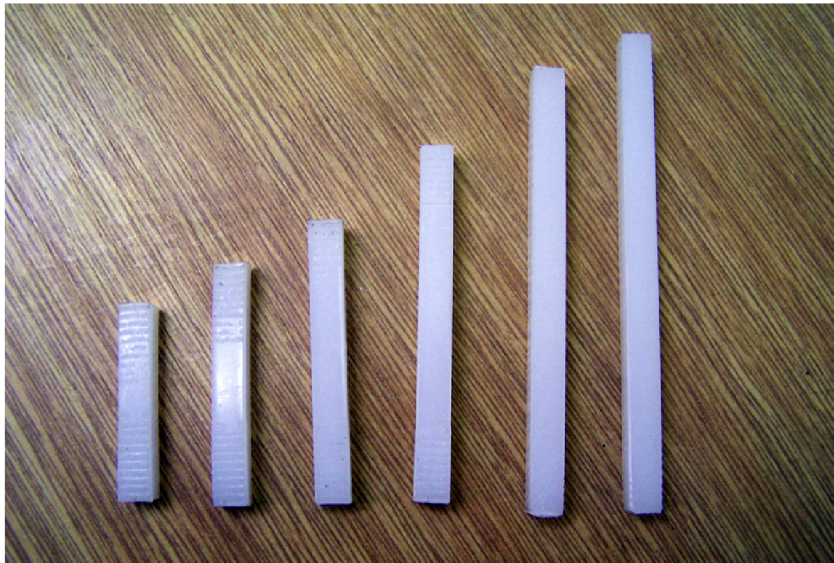
### 3.7.3 Vliv geometrie zkušebního tělesa na deformační chování

Byly změřeny rozměry zkušebního tělesa, spočten jeho průřez a následně vypočítána hmotnost potřebného závaží, tak aby na těleso bylo vloženo napětí 9 MPa. Dle potřeby bylo těleso zkráceno na požadovanou délku. Těleso bylo umístěno do čelistí a vloženo do stanice FNCT, kde na něj bylo vloženo napětí. Docházelo k postupné změně polohy ramene. Změna byla časově závislá a pohybovala se v řádech desetin mm. Výsledná změna polohy ramene je však důsledkem celkem tří složek, které jsou popsány níže.

Zkouška probíhala na vzduchu při laboratorní teplotě se zkušebními tělesy různé délky. Je známo, že existuje určitá minimální vzdálenost konce upínacích čelistí od vrubu, která je nutná pro eliminaci vlivů způsobených upnutím tělesa. Dále bylo nutné volit délku s přehlednutím k potlačení výrazného creepového chování. Zvolené délky zkušebních těles jsou uvedeny v tabulce 8. Tabulka 9 obsahuje výsledky měření pro různé délky zkušebních těles. V textu je uvedeno měření do cca 30 min. Celé měření probíhalo cca 4 dny, jak je uvedeno v příloze 1.

Tab. 8: Zvolené délky zkušebních tělísek

tělisko	délka tělíska [mm]	vzdálenost mezi čelistmi [mm]
1	90	59
2	80	44,97
3	70	41,5
4	60	28,65
5	50	19,55
6	40	13,55



Obr. 24: Jednotlivá zkušební tělesa



Obr. 25: Uchycení zkušebního tělesa v čelistech

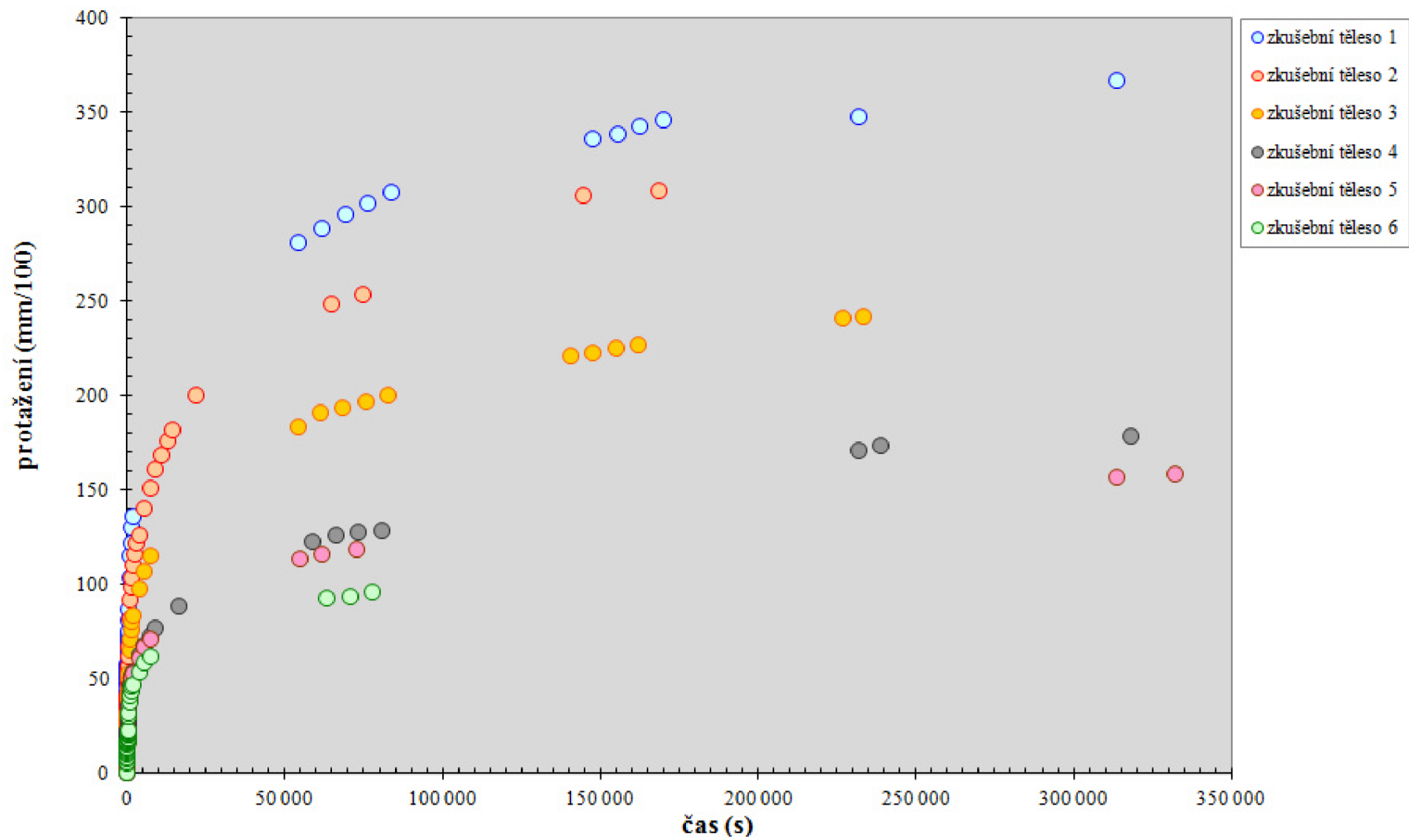


Tab. 9: Naměřená data pro různě dlouhá tělesa po dobu 30 min

čas [s]	těleso 1	těleso 2	těleso 3	těleso 4	těleso 5	těleso 6
	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]
5	0	0	0	0	0	0
10	0,44068	0,22237	0,28916	0,17452	0,15385	0,36900
15	0,52542	0,35579	0,36145	0,24433	0,25641	0,44280
20	0,59322	0,42250	0,43374	0,31414	0,30769	0,59041
25	0,66102	0,51145	0,48193	0,38394	0,41026	0,66421
30	0,69492	0,55593	0,53012	0,41885	0,46154	0,73801
35	0,74576	0,62264	0,55422	0,48866	0,51282	0,81181
40	0,79661	0,66711	0,57831	0,59337	0,56410	0,88561
45	0,81356	0,71159	0,60241	0,62827	0,61539	0,95941
50	0,84746	0,75606	0,62651	0,66318	0,66667	1,03321
55	0,86441	0,77830	0,65060	0,69808	0,66667	1,03321
60	0,89831	0,80053	0,67470	0,69808	0,71795	1,10701
65	0,91525	0,84501	0,69880	0,73298	0,76923	1,18081
70	0,94915	0,86725	0,72289	0,73298	0,76923	1,18081
75	0,96610	0,88948	0,74699	0,76789	0,82051	1,25461
80	0,98305	0,91172	0,77108	0,80279	0,82051	1,25461
85	1,00000	0,93396	0,79518	0,80279	0,87180	1,25461
90	1,03390	0,97843	0,81928	0,83770	0,87180	1,32841
95	1,05085	0,97843	0,84337	0,87260	0,92308	1,32841
100	1,06780	1,00067	0,86747	0,87260	0,92308	1,40221
105	1,08475	1,02290	0,86747	0,90750	0,97436	1,40221
110	1,10170	1,04514	0,89157	0,90750	0,97436	1,40221
115	1,10170	1,06738	0,91566	0,94241	0,97436	1,47602
120	1,11864	1,08962	0,91566	0,94241	1,02564	1,47602
125	1,13559	1,11185	0,93976	0,94241	1,02564	1,47602
130	1,15254	1,11185	0,93976	0,97731	1,02564	1,54982
135	1,15254	1,13409	0,96386	0,97731	1,07692	1,54982
140	1,169492	1,156326	0,987952	0,977312	1,076923	1,549815
145	1,186441	1,178563	0,987952	1,012216	1,076923	1,623616
150	1,20339	1,178563	1,012048	1,012216	1,128205	1,623616
155	1,20339	1,200801	1,012048	1,012216	1,128205	1,623616

čas	těleso 1	těleso 2	těleso 3	těleso 4	těleso 5	těleso 6
[s]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]
170	1,254237	1,223038	1,060241	1,04712	1,179487	1,697417
175	1,254237	1,245275	1,060241	1,04712	1,179487	1,697417
180	1,271186	1,267512	1,084337	1,082024	1,179487	1,697417
240	1,372881	1,378697	1,204819	1,151832	1,538462	2,214022
300	1,474576	1,489882	1,277108	1,256545	1,641026	2,361624
600	1,762712	1,823438	1,566265	1,465969	2,051282	2,804428
900	1,949153	2,045808	1,710843	1,640489	2,25641	3,02583
1200	2,067797	2,201468	1,831325	1,710297	2,461538	3,247232
1500	2,20339	2,312653	1,927711	1,815009	2,615385	3,394834
1800	2,305085	2,446075	2,024096	1,884817	2,717949	3,468635

Výsledky měření prodloužení byly dále zpracovány do grafu na obrázek 26.



Obr. 26: Závislost protažení zkušebních těles různé délky na čase

Z výše uvedených výsledků lze konstatovat, že změna polohy ramene zkušebního zařízení je závislá na délce tělesa. Původ v protažení tedy není v čelistech.

Na základě těchto podkladů bylo vybráno těleso číslo 4 s délkou cca 60 mm.

### 3.7.4 Vliv vrubu na životnost materiálu

Byly změřeny rozměry navrubovaného zkušebního tělesa, spočten jeho průřez a následně vypočítána hmotnost potřebného závaží, tak aby na těleso bylo vloženo napětí 9 MPa. Tělesa byla zkrácena na zvolenou délku.

Následně byla tělesa umístěna do čelistí a vložena do stanice FNCT, kde na ně bylo vloženo napětí. Docházelo k postupné změně polohy ramene. Změna byla časově závislá a pohybovala se v řádech desetin mm.

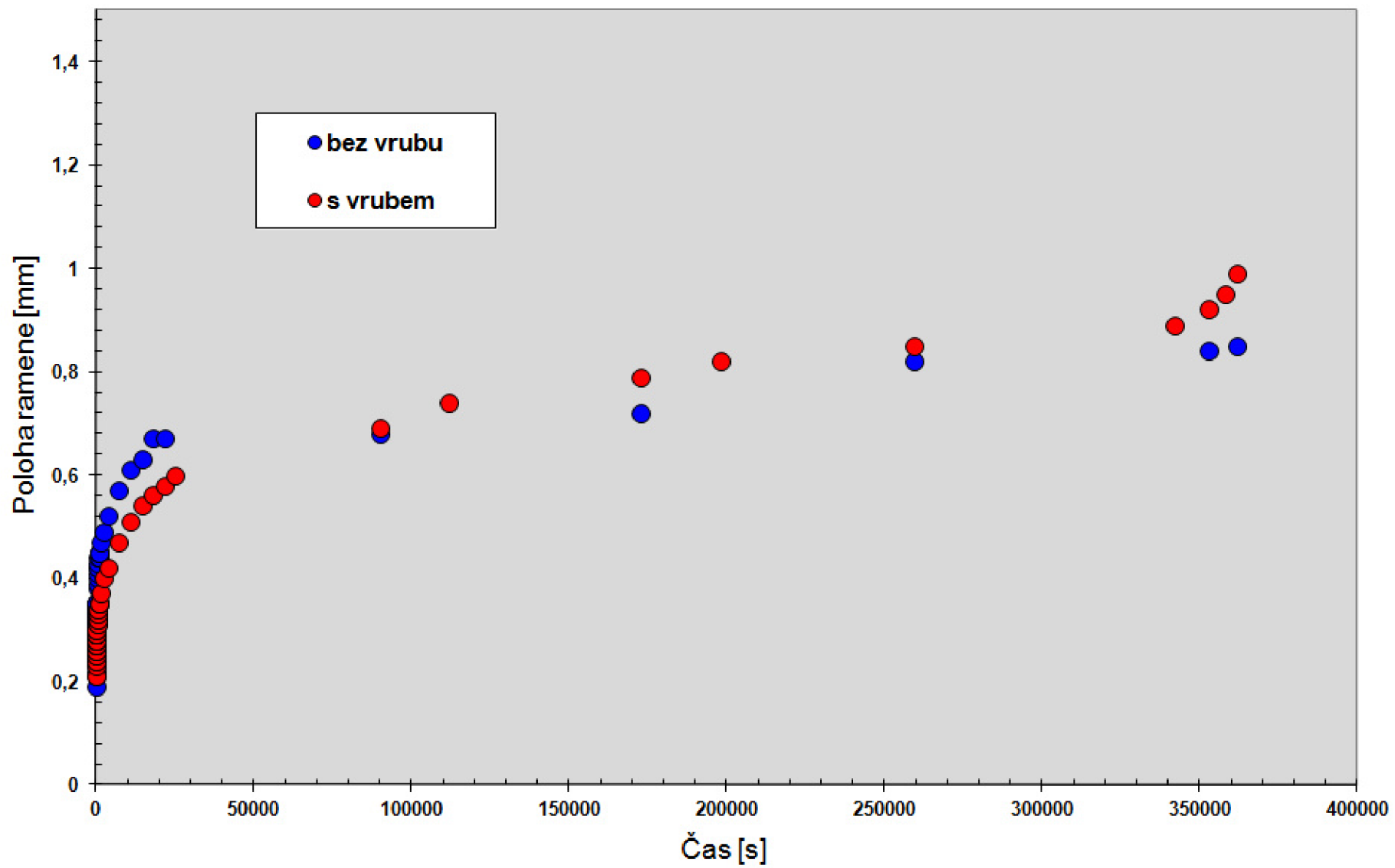
Zkouška probíhala na vzduchu při laboratorní teplotě se dvěma zkušebními tělesy stejné délky.

Průběh prvních 10 min je zaznamenán v tabulce 10, celý průběh stanovení je uveden v příloze 2.

Tab. 10: Naměřená data pro dvě tělesa po dobu 10 min

Čas [s]	Těleso bez vrubu	Těleso s vrubem
	Prodloužení [mm/100]	Prodloužení [mm/100]
5	0,19	0,21
10	0,21	0,23
15	0,22	0,24
20	0,23	0,24
25	0,24	0,25
30	0,25	0,25
35	0,26	0,26
40	0,26	0,26
45	0,27	0,26
50	0,27	0,27
55	0,28	0,27
60	0,29	0,27
65	0,29	0,27
70	0,29	0,27
75	0,3	0,27
80	0,3	0,28
85	0,31	0,28

Čas [s]	Těleso bez vrubu	Těleso s vrubem
	Prodloužení [mm/100]	Prodloužení [mm/100]
90	0,31	0,28
95	0,31	0,28
100	0,31	0,28
105	0,32	0,28
110	0,32	0,28
115	0,32	0,29
120	0,32	0,29
125	0,33	0,29
130	0,33	0,29
135	0,33	0,29
140	0,33	0,29
145	0,34	0,29
150	0,34	0,29
155	0,34	0,29
160	0,34	0,29
175	0,35	0,3
180	0,35	0,3
240	0,38	0,31
300	0,39	0,31
360	0,4	0,32
420	0,41	0,32
480	0,42	0,33
540	0,42	0,33
600	0,43	0,34



Obr. 27: Závislost protažení zkušebních těles s vrubem a bez vrubu na čase

Z obrázku lze vidět, že časová závislost tělesa bez vrubu se s časem stává téměř konstantní, kdežto křivka u tělesa s vrubem roste, což vypovídá o urychlení lomu tělesa.

### 3.7.5 Vliv prostředí na životnost materiálu

Byly změřeny rozměry navrubovaného zkušební tělesa, spočten jeho průřez a následně vypočítána hmotnost potřebného závaží, tak aby na těleso bylo vloženo napětí 9 MPa. Těleso bylo zkráceno na délku 60 mm (30 mm od vrubu na každou stranu).

Těleso bylo umístěno do čelistí a vloženo do stanice FNCT, kde bylo dle prostředí ponořeno do roztoku detergentu a bylo na něj vloženo napětí.

Docházelo k postupné změně polohy ramene. Změna byla časově závislá a pohybovala se v řádech desetin mm.

Experiment byl měřen na vzduchu, v destilované vodě, v Arkopalu N110 a Arkopalu N090 při laboratorní teplotě. Závislost prodloužení tělesa na čase je graficky znázorněno na obrázku 28.

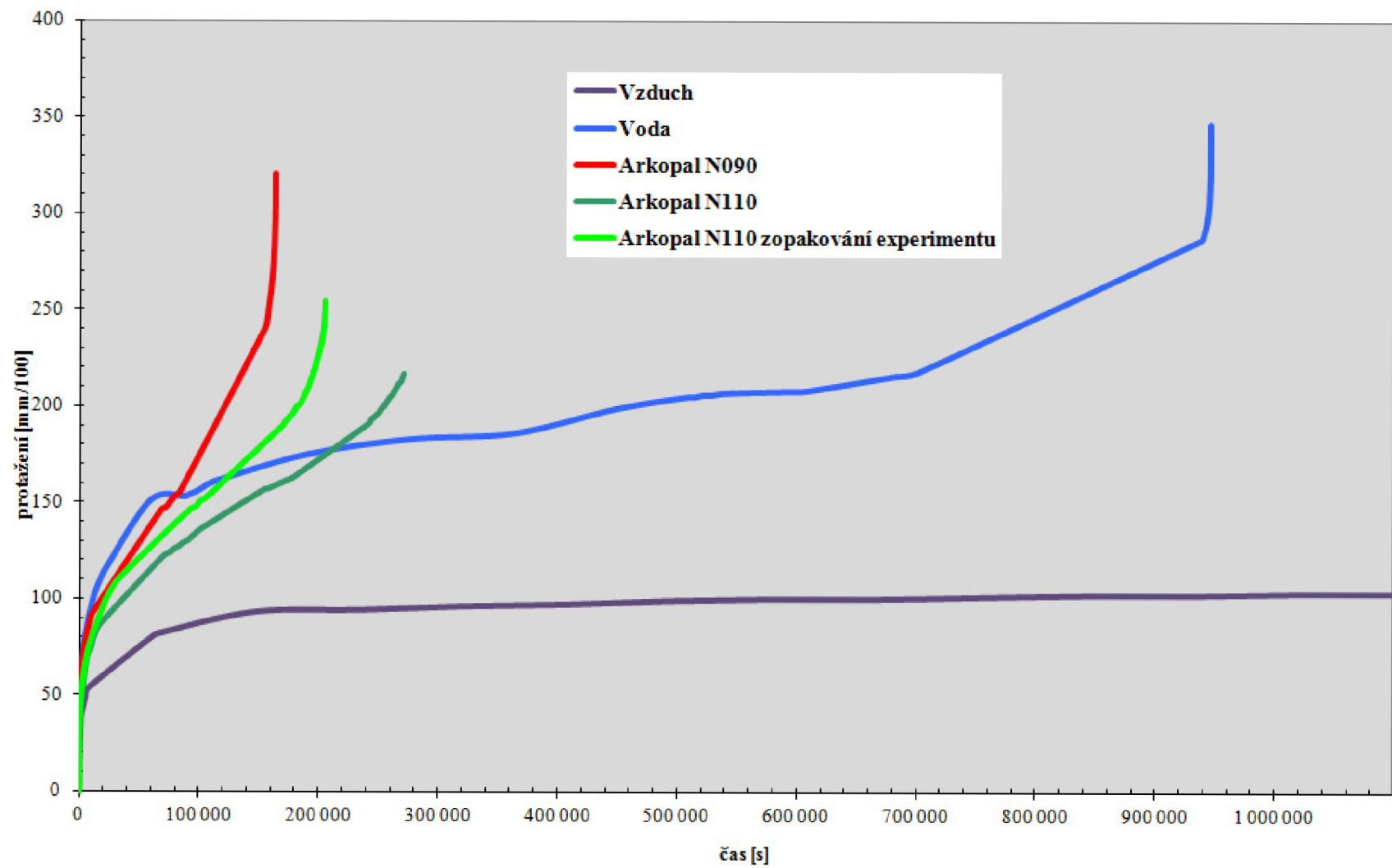
Tabulka 11 obsahuje výsledky měření užití různých typů detergentů. V textu je zobrazeno měření do cca 10 min. Celé měření probíhalo dle účinnosti detergentu, jak je uvedeno v příloze 3.

Tab. 11: Naměřená data za použití různých typů detergentů

čas [s]	vzduch	voda	Arkopal N 090	Arkopal N 110	Arkopal N 110 (opak.)
	prodloužení [mm]				
5	0	0	0	0	0
10	2	9	5	4	5
15	3	10	9	6	6
20	4	12	10	8	7
25	5	14	12	9	8
30	6	16	13	10	9
35	7	17	14	10	10
40	7	18	15	11	11
45	8	19	16	12	12
50	9	20	17	13	13
55	9	21	18	13	14
60	10	21	19	14	14
65	10	22	20	14	15
70	11	23	21	15	16
75	11	24	21	15	16

čas [s]	vzduch	voda	Arkopal N 090	Arkopal N 110	Arkopal N 110 (opak.)
	prodloužení [mm]				
80	11	24	22	15	16
85	12	25	23	16	17
90	12	25	23	16	17
95	12	26	24	17	18
100	13	26	24	17	18
105	13	26	25	17	19
110	13	27	25	18	19
115	14	27	26	18	19
120	14	28	26	18	20
125	14	28	26	18	20
130	14	28	27	19	21
135	15	29	27	19	21
140	15	29	28	19	21
145	15	30	28	19	22
150	15	30	28	20	22
155	16	30	29	20	22
160	16	31	29	20	22
165	16	31	29	20	23
170	16	31	29	21	23
175	16	32	30	21	23
180	17	32	30	21	24
240	18	36	34	24	27
300	19	38	36	26	29
600	24	47	44	34	37





Obr. 28: Závislost prodloužení zkušebních těles umístěných v detergentu na čase

Z obrázku je jasně patrný vliv média na prodloužení tělesa. Na vzduchu dochází ke konstantnímu tažení, časem se tedy nemění. Naopak závislost prodloužení tělesa na čase za použití Arkopal, ať jde o Arkopal N090 či Arkopal N110, nebo destilované vody je nelineární a tudíž urychluje lom tělesa.

### 3.7.6 Hodnocení účinnosti detergentů

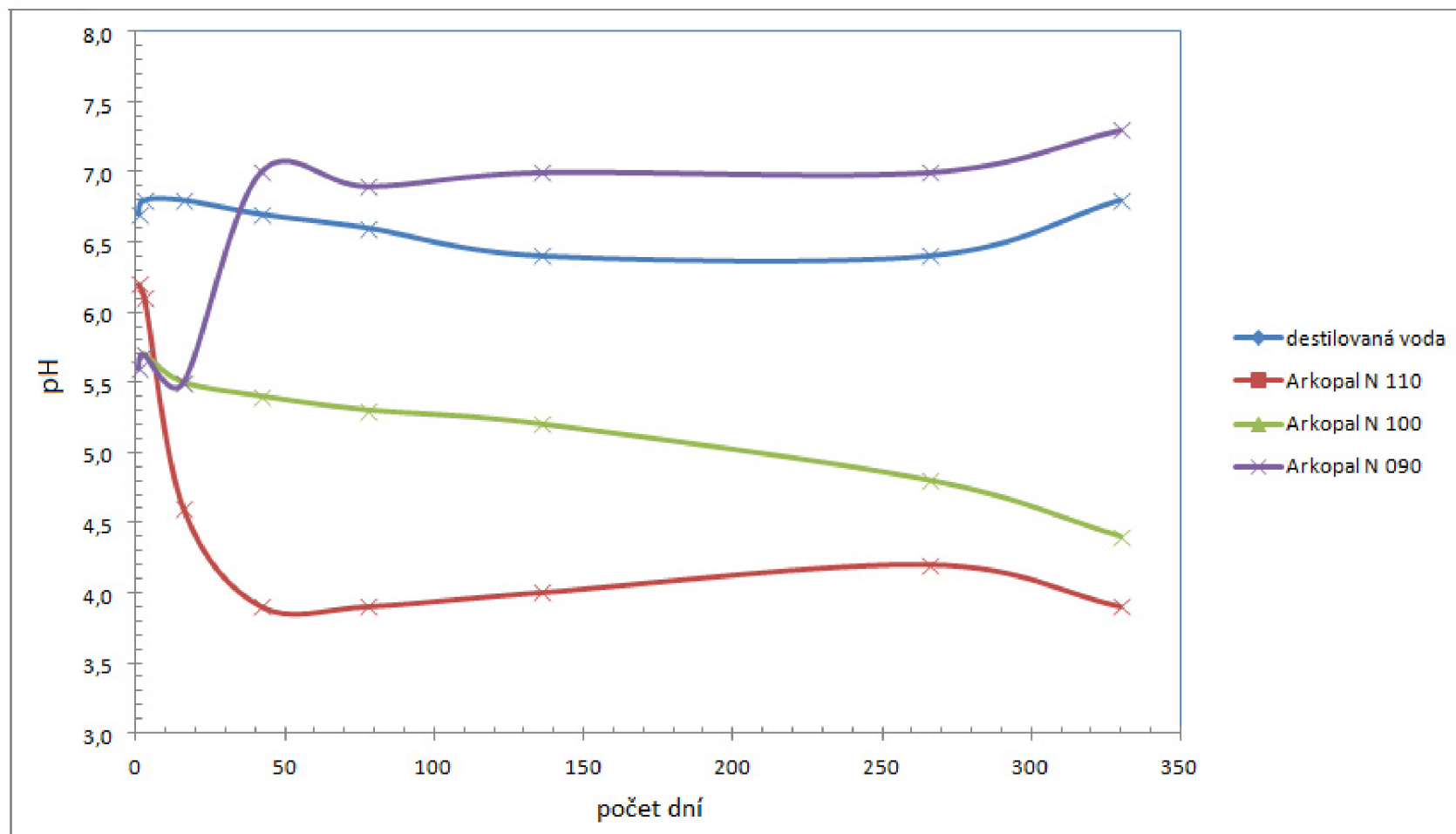
Dle normy ISO 16770 i literárních pramenů<sup>34-37,39</sup> by měl být roztok detergentu před aplikací stárnout 336 hodin. V této kapitole se proto budeme zabývat metodami, které nám přiblíží aspekty ovlivňující účinnost detergentů. Mezi tyto metody řadíme měření pH roztoku, FTIR analýza, měření dotykového úhlu roztoku a v poslední řadě se budeme věnovat morfologii lomových ploch v závislosti na použitém typu detergentu.

#### 3.7.6.1 Hodnocení účinnosti detergentů v závislosti na pH

Bylo změřeno pH roztoků Arkopal N 110, N 100, N 090 na multifunkčním zařízení Seven Multi Metter Toledo metodou dvoubodové kalibrace za použití pufrů o pH 4 a pH 7. Měření bylo prováděno do ustálení rovnováhy a opakovalo se v co nejkratším časovém intervalu.

Tab. 12: Hodnoty pH jednotlivých detergentů

Vzorek	1. den	po 3 dnech	po 16 dnech	po 42 dnech	po 78 dnech	po 136 dnech	po 266 dnech	po 330 dnech
Destilovaná voda:	6,7	6,8	6,8	6,7	6,6	6,4	6,4	6,8
Arkopal N 110:	6,2	6,1	4,6	3,9	3,9	4	4,2	3,9
Arkopal N 110	-	5,7	5,5	5,4	5,3	5,2	4,8	4,4
Arkopal N 090:	5,6	5,7	5,5	7	6,9	7	7	7,3



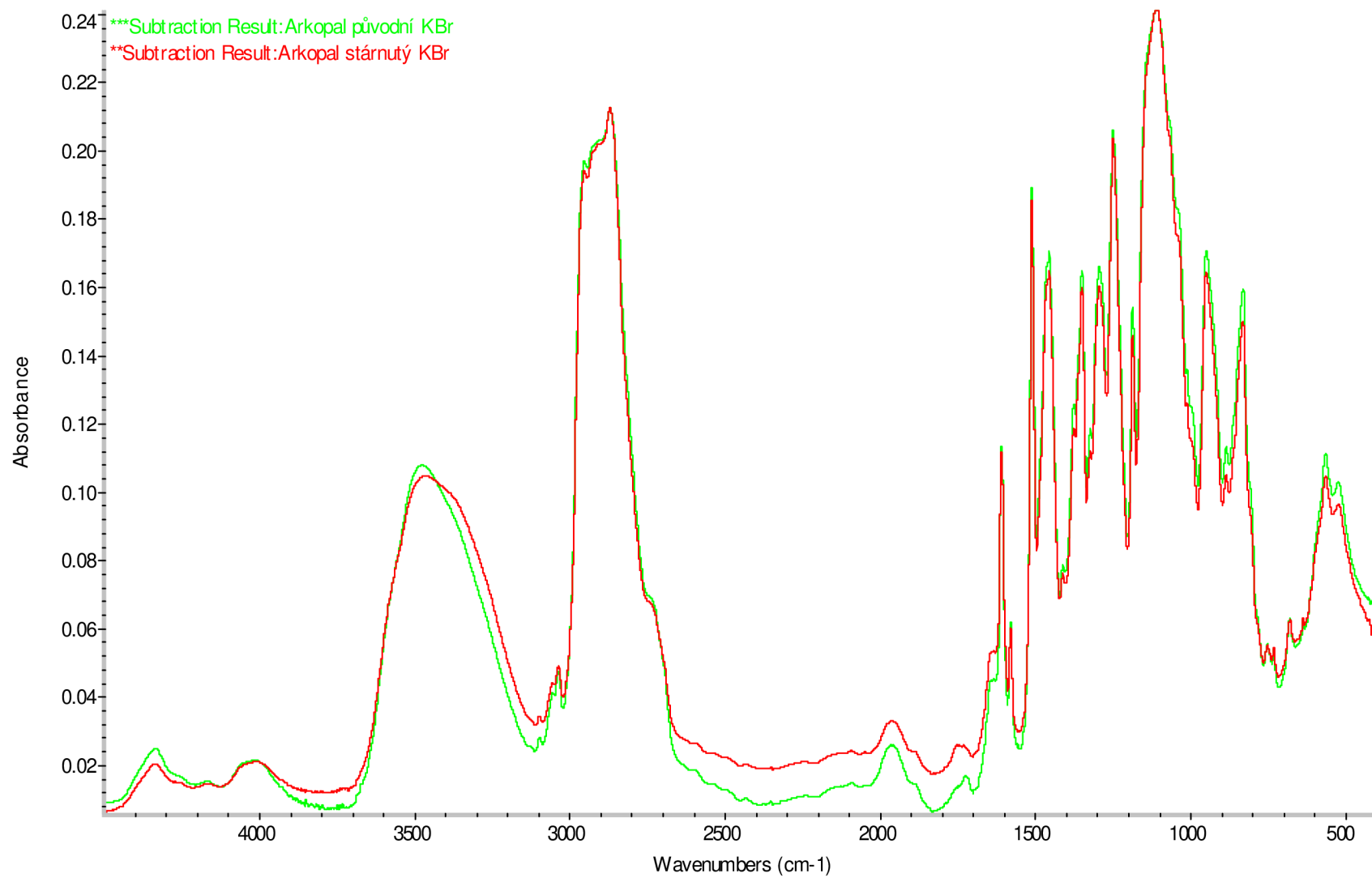
Obr. 29: Závislost změny pH detergentů na čase

Na obrázku 29 vidíme, že pH destilované vody se s časem příliš nemění. Jinak je tomu u roztoků Arkopalu. Ovšem pH roztoků Arkopal N 110 a Arkopal N 100 s časem klesá, na rozdíl od roztoku Arkopalu N 090. Toto chování si vysvětlujeme tak, že během stárnutí roztoků Arkopalu probíhají chemické reakce a že roztok není v chemické rovnováze.

#### ***3.7.6.2 Porovnání FTIR spekter čerstvého a stárnutého roztoku Arkopalu***

Byla provedena FTIR analýza vzorků Arkopal (normálního a stárnutého) na přístroji Nicolet FT-IR Nexus, transmisní spektra na KBr okénku, počet scanů 32, rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Vzorek Arkopalu jako viskózní kapalina byl nanesen v mikrovrstvě na KBr okénko a bylo změřeno spektrum zobrazeno na obrázku 30.

Ze závislosti lze usoudit, že spektra původního a stárnutého Arkopalu jsou identická.



Obr. 30: FT-IR spektrum vzorků Arkopalů

### 3.7.6.3 Hodnocení účinnosti detergentů v závislosti na dotykovém úhlu

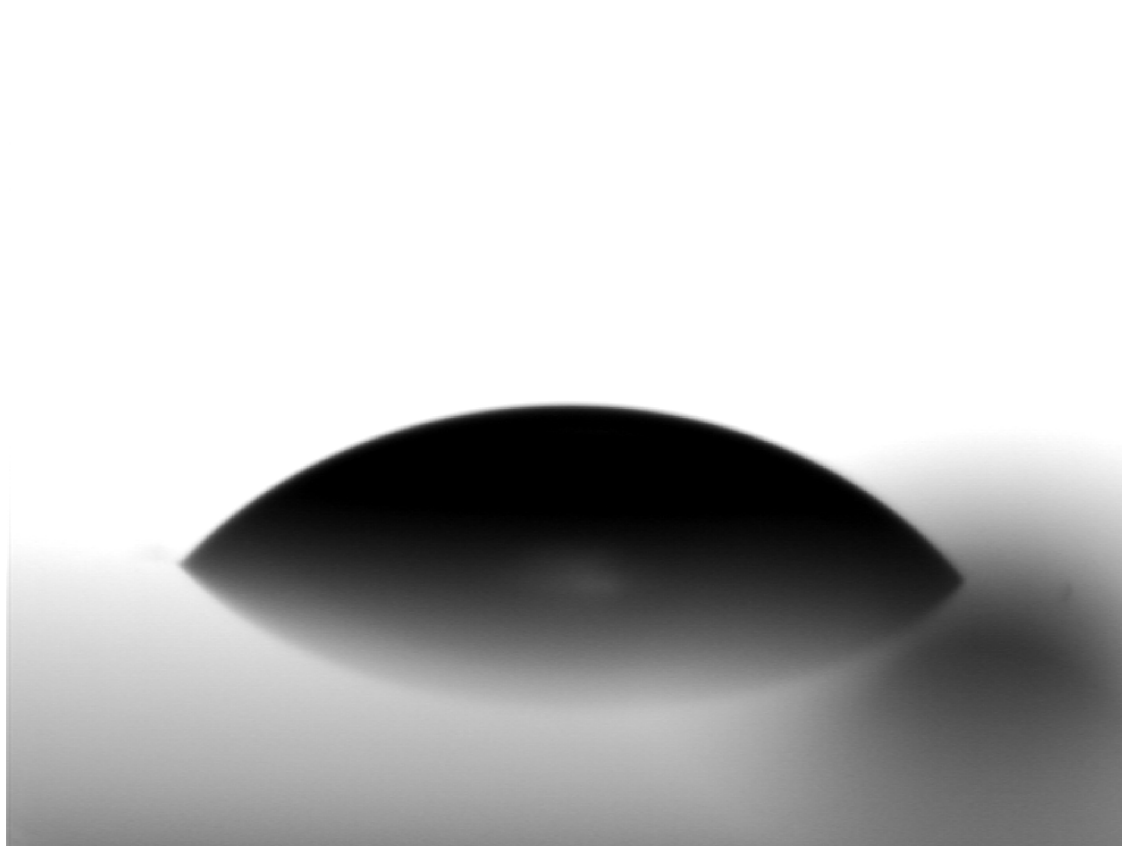
Dotykový úhel se používá jako kritérium smáčivosti. Platí pravidlo, že se snižující se hodnotou dotykového úhlu smáčivost roste. Dotykový úhel byl měřen mikroskopicky, vyhodnocení bylo provedeno pomocí software SCA 202 (Data Physics Instruments).

Stanovení bylo provedeno na vytlačované folii VL20N o tloušťce 0.5 mm. Výsledky jsou patrné z tabulky 13.

Tabulka 13: Hodnoty dotykového úhlu systému Arkopal-PE

Arkopal N090			Arkopal N100			Arkopal N110			Voda
Konc.	Čerstvý	Starý	Konc.	Čerstvý	Starý	Konc.	Čerstvý	Starý	-
34.3°	28.6°	22.2°	34.3°	31.6	30.3°	34.6°	36.3°	34.0°	101°

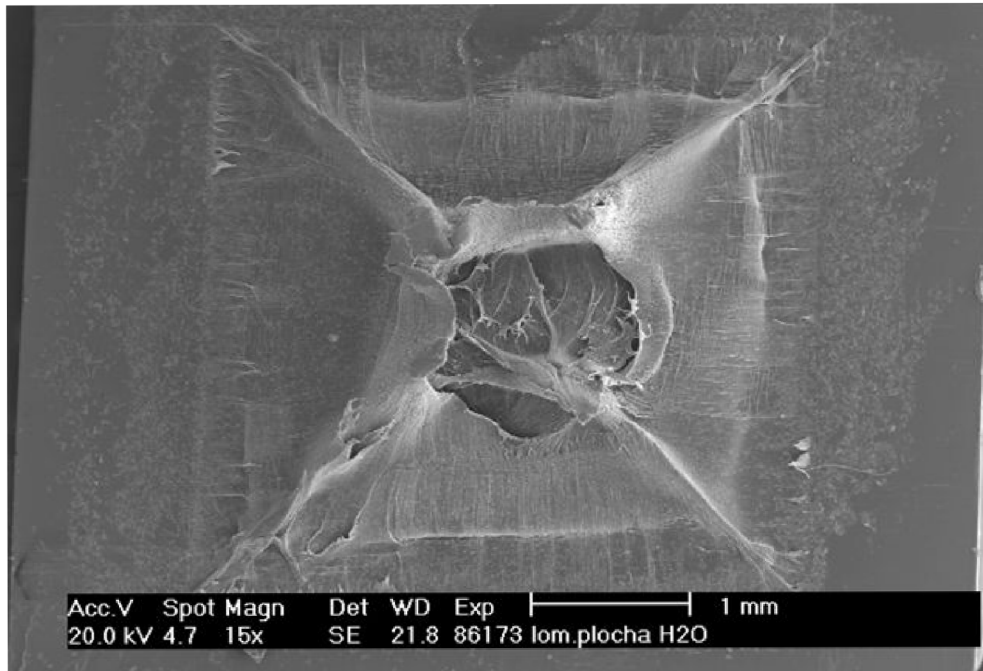
Z tabulky 13 je zřejmé, že koncentrované detergenty mají podle očekávání téměř shodný naměřený dotykový úhel. Ve všech třech případech bylo zjištěno, že vzorky podrobené stárnutí při teplotě 80 °C po dobu 14 dní vykazují vyšší smáčivost než roztoku čerstvě připravené. Největší posun ve smáčivosti je pozorován u vzorku Arkopal N090.



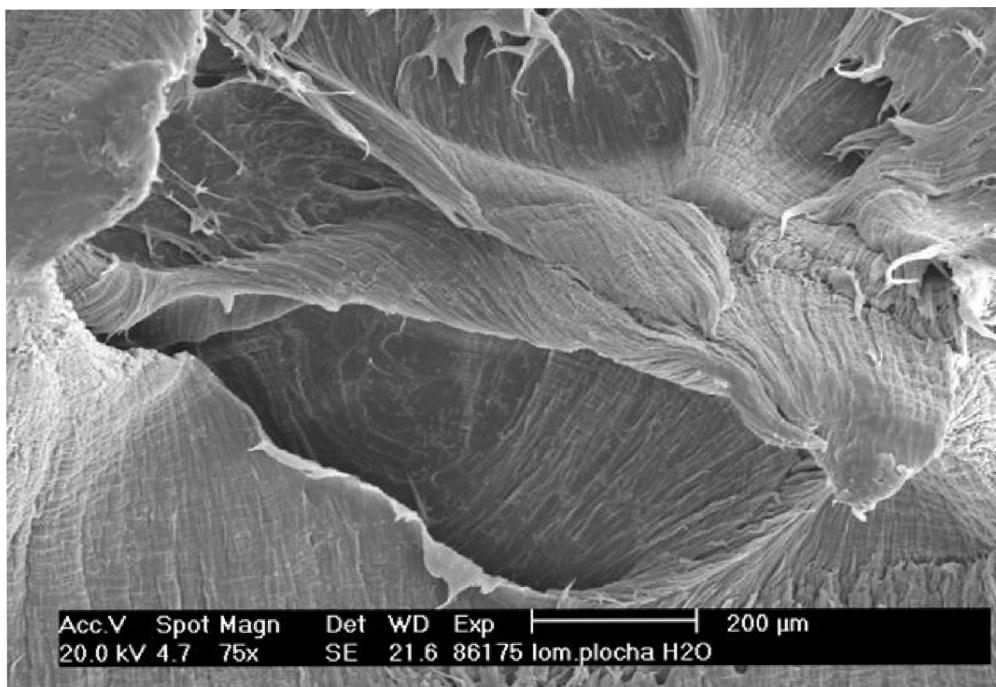
Obr. 31: Mikrofotografie kapky na povrchu PE

#### 3.7.6.4 Vliv roztoku na morfologii lomové plochy

Lomová plocha těles byla zkoumána pomocí snímků získaných z rastrovacího elektronového mikroskopu PHILIPS XL 30 (SEM) spojeného s elektronovou mikroanalýzou EDX, Z = 5 +. Lomové plochy byly před zobrazením potaženy zlatem.

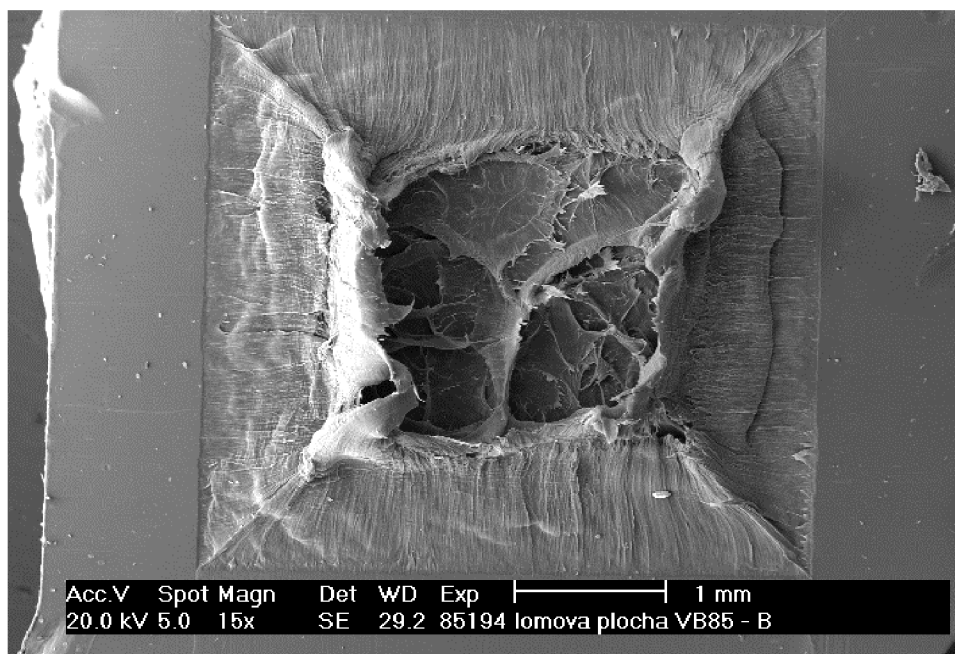


Obr. 32: Lomová plocha zkušebního tělíska za užití destilované vody

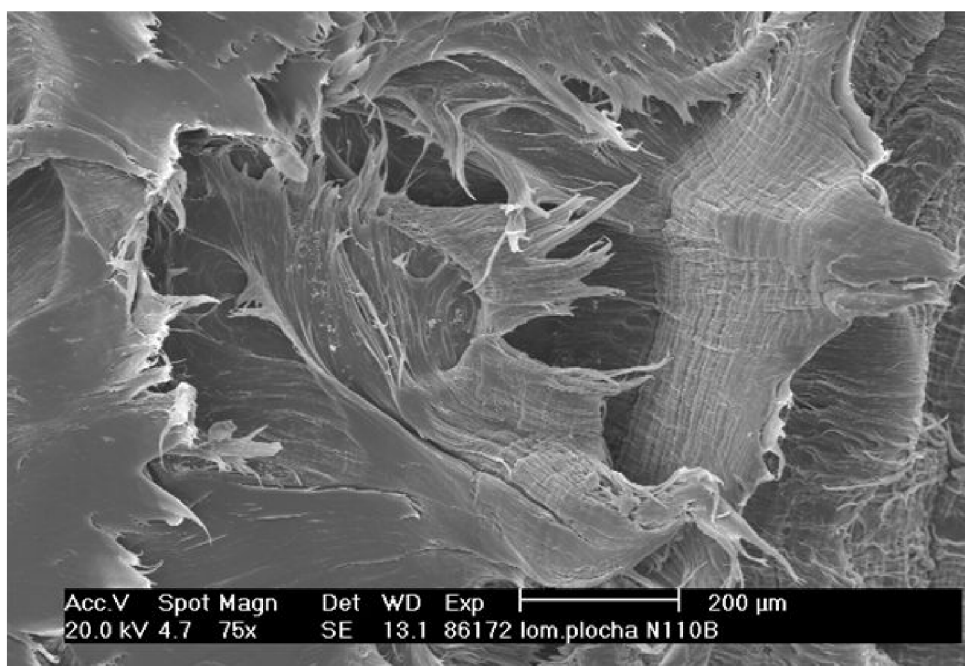


Obr. 33: Detailní zobrazení lomové plochy zkušebního tělíska za užití destilované vody

Na obrázcích 32, 33 je vyobrazena lomová plocha zkušebního tělesa za užití destilované vody jako detergentu. Ze snímků lomové plochy vyplývá, že destilovaná voda lomovou plochu ovlivňuje nepatrně. Jedná se zde především o křehký lom.



*Obr.34 : Lomová plocha zkušebního tělíska za použití Arkopalu N 110*



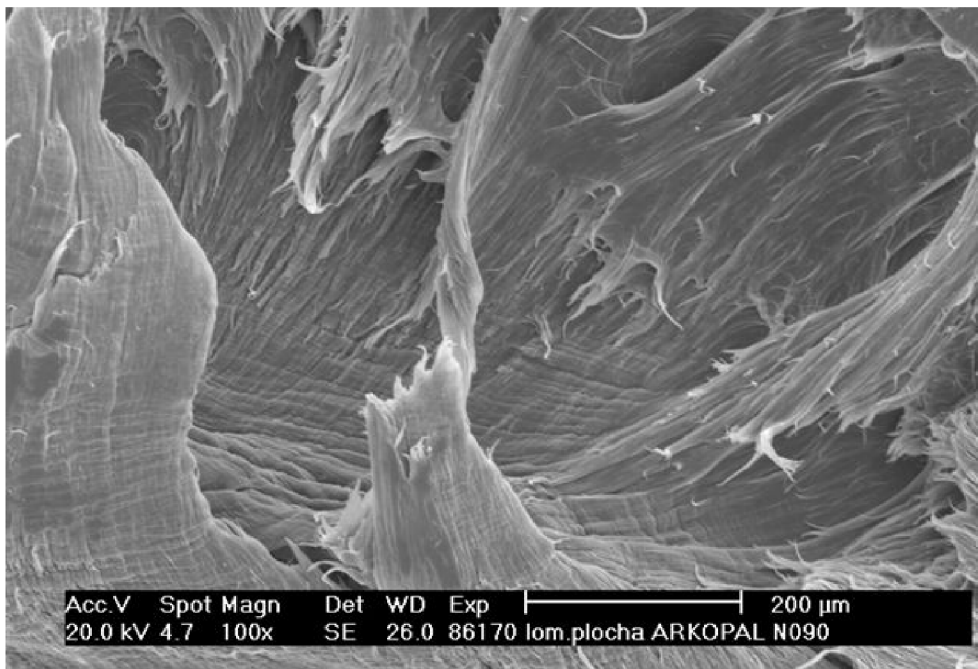
*Obr.35: Detailní lomová plocha zkušebního tělíska za užití Arkopalu N 110*

Na obrázcích 34,35 je vyobrazena lomová plocha zkušebního tělesa za užití Arkopalu N 110 jako detergentu. Ze snímků vyplývá, že Arkopal N 110 mění lomovou plochu a to především na mikroskopické úrovni - lom je na této úrovni tažný, ale na makroskopické úrovni zůstává



stále křehký. Vysvětlení je v principu jak působí detergent na fibrily překlenující krejzy v procesní zóně před čelem trhliny.

*Obr. 36: Lomová plocha zkušebního tělíska za užití Arkopalu N 090*



*Obr. 37: Detailní zobrazení lomové plochy zkušebního tělíska za užití Arkopalu N090*

Na obrázcích 36, 37 je vyobrazena lomová plocha zkušebního tělesa za užití Arkopalu N 090 jako detergentu. Podobné chování jako u Arkopalu N 110 se projevuje u Arkopalu N 090. Rozdíl je pouze v účinnosti.

## 4 Diskuze výsledků

Urychlení testů houževnatosti je dáno: (i) geometrii zkušebního tělesa, (ii) volbou zkušebních podmínek a (iii) volbou prostředí. Níže jsou tyto vlivy shrnuty:

- a) *Vliv média a napětí.* Před trhlinou dochází ke křezování a vydloužení polymerů. Porušení fibril lze chápat jako fyzikální interakce, které umožňují rozmotávání napjatých řetězců. Vzhledem k jemnosti fibril a vysoké porozitě křezové zóny, může prostředí snadněji pronikat a plastizovat fibrily, které předcházejí růstu trhliny. Ukázalo se, že tento efekt podporují neionizující povrchově aktivní látky na bázi nonylphenolpolyglycoether (Arkopal, Igepal).
- b) *Vliv molekulové hmotnosti a strukturních charakteristik jako je SCB a jejich zabudování do molekul s nízkou resp. vysokou molekulovou hmotností.*
- c) *Vliv uměle připraveného vrubu a jeho ostrost* má důležitou úlohu v LM, neboť koncentrace napětí je úměrná ostrosti vrubu. Koncentrace napětí je ale spíše dána kluzovými vlastnostmi materiálu, než počáteční ostrostití vrubu.
- d) *Vliv geometrie zkušebního tělesa.* Geometrie zkušebního tělesa ovlivňuje dobu trvání testu, ale ve srovnání např. s účinkem detergentu není tak významná
- e) *Vliv změny teploty.* Mobilita řetězců se s teplotou zvětšuje a  $\alpha$  proces v PE je důležitý v souvislosti s difusí pevných řetězců. Dále roztavení malých krystalů (začíná u cca 60°C) redukuje constrain, který potlačuje difuzi krystalů. Je nutno dbát stále na stav měření tak, aby podmínky odpovídaly oblasti křehkých lomů.
- f) *Vliv koncentrace.* Čas do lomu se nemění v oblasti koncentrací od 0.2 do 10%. Detergent musí difundovat do pórů v křezové zóně, aby ovlivnil efekt plastifikace fibril. Tento přenos je možný pouze, ze začátku, přes vodní složku. I nad hodnotou bodu zakalení, kdy se detergent separuje od vody, se nemění koncentrace molekul detergentu v roztoku. Změna složení roztoku má ovšem vliv na čas do lomu a proto je nutné vždy porovnávat časy do lomu při stejném složení roztoku.

Na základě těchto poznatků byly měřeny faktory ovlivňující životnost trubkových materiálů. V první řadě se zkoumal vliv geometrie zkušebního tělíska z důvodu hledání optimální délky zkušebního tělesa tak, aby při zatížení nebylo prodloužení vlastního tělesa ovlivněno upnutím tělesa do čelistí. Tuto podmínku splňovalo těleso délky 60 mm, proto byla zvolena pro další postup měření. Zde se jednalo o analyzování vlivu typu média na životnost PE trubkového materiálu. Bylo zjištěno, že čas do lomu urychluje nejen Arkopal N 110 či Arkopal N 090, ale také destilovaná voda. U obou zmíněných typů Arkopalů docházelo ke snižování povrchového napětí vody, která pronikala do pórů v křezové zóně, což má za následek vliv efektu plastifikace fibril.

Bylo provedeno hodnocení účinnosti detergentů v závislosti na pH roztoků, dotykovém úhlu, FTIR analýze a morfologii lomové plochy zkušebních těles. pH roztoků bylo měřeno po dobu 330dní. Protože se pH roztoků pohybovalo výrazně, lze usoudit, že během stárnutí probíhají chemické reakce a tedy že roztok není v chemické rovnováze. Toto tvrzení dosvědčují autoři v publikacích [34,35,36].

Dotykový úhel měly koncentrované detergenty téměř shodné. Bylo zjištěno, že vzorky podrobené stárnutí při teplotě 80 °C po dobu 14 dní vykazují vyšší smáčivost než roztoky čerstvě připravené. Největší posun ve smáčivosti byl pozorován u vzorku Arkopal N090.

FTIR analýza ukázala, že jsou spektra původního a stárnutého Arkopalu identická. Při stárnutí roztoku Arkopalu N 110 tedy nedochází k významným chemickým reakcím, které by roztok degradovaly.

Pomocí snímku ze SEM mikroskopu jsme mohli posoudit morfologie lomových ploch zkušebních těles za použití detergentu, jimiž byla destilovaná voda, Arkopal N 110 a Arkopal N 090. Z těchto snímku je patrná odlišná morfologie lomové plochy zkušebních těles za použití destilované vody od morfologie lomové plochy zkušebních těles za použití obou typů Arkopalů. Na makroskopické úrovni se jedná o křehký typ lomu. Na mikroskopické úrovni se tyto lomy liší, vykazují různý podíl tažného charakteru, dle použitého detergentu. Jak již bylo řečeno výše, detergent způsobuje urychlení plastifikace fibril v krejzové zóně a účinnost je odlišná od účinnosti použitého detergentu.

## 5 Závěr

Cílem práce bylo posoudit vliv různých typů detergentů na životnost PE trubkových materiálů a zjistit, zda je urychlení jevem fyzikálním či chemickým.

Jako detergenty byly použity 4 typy médií. Vzduch, destilovaná voda, Arkopal N 110 a Arkopal 090. Vzduch na urychlení času do lomu téměř nepůsobil – časová závislost se po vložení napětí stala téměř konstantní. Destilovaná voda již na životnost PE trubkového materiálu vliv měla. Nejdůležitější pro nás bylo, zda se chování roztoku Arkopalu N 110 a Arkopalu N 090 bude lišit, jelikož firma Clariant nebude dodávat Arkopal N110, který se v současnosti používá jako tenzoaktivní medium pro FNCT testy materiálů a nadále bude dodávat pouze Arkopal N090. Na základě této práce lze říci, že Arkopal N 090 může nahradit stávající Arkopal N 110.

Působení detergentů je dle výsledků práce jevem fyzikálním, při stárnutí roztoků detergentů totiž nedocházelo k chemickým přeměnám, které by ovlivnily strukturu zkušebního tělíska. Docházelo pouze k prodloužení řetězců.

Ke stanovení životnosti bylo využito jednoho ze standardních urychlených testů (Full Notch Creep test). Jak již bylo řečeno v teoretické části této práce, existují v zásadě dva typy standardizovaných urychlených testů: (i) PENT a (ii) FNCT. Nevýhodou použití FNCT testu pro stanovení životnosti je skutečnost, že nelze sledovat kinetiku procesu porušování. Výsledkem testu je pouze hodnota času do lomu. V případě materiálu s velmi dlouhou životností (bimodální PE) tento test pouze říká, že materiál vydrží déle než materiál s kratší dobou životnosti. V této práci bylo modifikováno laboratorní zařízení FNCT tak, aby bylo možné měřit protažení v závislosti na čase. Pomocí umístění dilatometru na zkušební zařízení se podařilo zaznamenávat postupné časově závislé prodlužování zkušebního tělesa. Nebyla sice snímána kinetika procesu porušování lokálně na povrchu resp. v kořeni trhliny jak je tomu u PENT testu. Nicméně po analýze faktorů, které by mohly zkreslovat výsledky měření, bylo možné velmi dobře posoudit vliv působení detergentů na kinetiku porušování a i životnost trubkových materiálů. Metodou FNCT se tak podařilo sledovat kinetiku porušování s minimálním vybavením.

## 6 Použitá literatura

- [1] FIEDLER, L. *Lomové chování trubkových polyolefinů*. Brno: VUT, FSI 2011, 126s.
- [2] VESELÝ, K., *Polymery*, Brno: ČSPCH-pobočka Uniplast Brno 1992, 178s. Ev. Č. 80-02-00951-7
- [3] Informace z portálu Plastics Pipes Institut dostupné na www:  
<http://plasticpipe.org/index.html>
- [4] Informace z portálu TZB (technická zařízení budov) dostupné na www:  
<http://voda.tzb-info.cz/7537-novinky-pipelife-czech-s-r-o-pro-vodni-hospodarstvi>
- [5] Informace z portálu firmy Aquasystem Mělník s.r.o. dostupné na www:  
<http://www.aquaservis-mk.cz/61-Trubky-Ekoplastik-FIBER---polypropylen-vyztuzeny-skelnymi-vlakny>
- [6] Články časopisu Stavebnictví 3000 dostupné na www:  
<http://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/vicestruve-trubky-pro-rozvod-plynu-a-legislativa>
- [7] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles 2000, 537s. ISBN 80-85920-72-7
- [8] Informace z portálu firmy Luna plast a.s., Mělník dostupné z www:  
<http://www.lunaplast.cz/index.php?page=99001&lang=cz>
- [9] BLAŽEJ, A. a kolektiv, *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava: Alfa Státní nakladatelství technické literatury, 1977.
- [10] CIMALOVÁ, J. *Ionokomplexy hyaluronanu pro kosmetické a farmaceutické účely, bakalářská práce VUT, FCH 2011*. 42s
- [11] FRIBERTOVÁ, M. *Posouzení základních ukazatelů odpadní vody firmy Dermacol, diplomová práce VUT, FCH 2010*. 61s
- [12] BARTOVSKÁ, L. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav [online]*. 2000 [cit. 2011-02-20]. Dostupné na www:  
<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/N403016.html>.
- [13] ŠTĚRBÁČEK, J. *Tahové a únavové zkoušky tenkých vláken a fólií, diplomová práce FSI 2008*, 89s.
- [14] NEZBEDOVA, E., JANČÁŘ, J. *Zkoušení plastů, FCH VUT v Brně*
- [15] NEZBEDOVÁ, E. *Mechanismy porušování trubkových typů HDPE, část 1. Brno : VUTIUM, 2009. 31 s. Habilitační práce. FCH VUT v Brně. ISBN 978-80-214-3916-0.*
- [16] NEZBEDOVÁ, E. *Mechanismy porušování trubkových typů HDPE, část 2. Brno : VUTIUM, 2009. 31 s. Habilitační práce. FCH VUT v Brně. ISBN 978-80-214-3916-0.*
- [17] NEZBEDOVÁ, E. , *Hodnocení životnosti plynovodů z HDPE materiálu, Nekovové konstrukční materiály v plynárenství, Slovgas 2005*

- [18] ISO norma (1994): „*Thermoplastic pipes for the transport of fluids - Methods of extrapolation of hydrostatic stress rupture data to determine the long- term hydrostatic strength of thermoplastic pipes materials.*“
- [19] Interní dokument Polymer Institut Brno: Kinetická FNCT
- [20] ISO 16 670 FNCT
- [21] MRAVČÁKOVÁ, K., *Štúdium vplyvu spracovateľských podmienok a katalytického systému na štruktúru vysokohustotného PE, diplomová práca MASARYKOVA UNIVERZITA, Přírodovědecká fakulta, Katedra Organické Chémie 2006, 88s*
- [22] STEHLÍK, P., *Stanovení vybraných strobilurinových pesticidů v ječmeni, sladu a pivu, diplomová práce, VUT, FCH 2008, 81 s.*
- [23] EHRENBERGEROVÁ, M., *Stanovení reziduí vybraných pesticidních účinných látek ve víně metodou GC/MS, diplomová práce VUT, FCH, 2010, 91 s.*
- [24] VETEŠKA, J., *Plazmatické povrchové úpravy skleněných vláken na bázi organokřemičitanů, diplomová práce VUT, FCH, 2008, 56 s.*
- [25] DOSTÁL, V., *Využití oxidu yttria pro vytváření antireflexních vrstev solárních článků, diplomová práce FCH 2010, 54s.*
- [26] VINŠOVÁ, H., ZACHAŘ, P., ZÁRUBA, K., *Potenciometrické měření pH.* Dostupné na [www: http://www.vscht.cz/anl/lach1/3\\_Pot-pH.pdf](http://www.vscht.cz/anl/lach1/3_Pot-pH.pdf)
- [27] PTÁČEK, L. a kolektiv, *Nauka o materiálu II. Brno: CERM, s.r.o. 2001, 302-307s.* ISBN 80-7204-193-2.
- [28] KURELEC, L., TEEUWEN, M., SCHOFFELEERS, R., DEBLIECK, R., *Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene.* Material Development Department, 2005 *Polymer* 46 (2005) 6369–6379.
- [29] McCARTHY, M., DEBLIECK, R., MINDERMAN, P., KLOTH, R., KURELEC, L., MARTENS, H., *New accelerated method to determine slow crack growth behaviour of polyethylene pipe materials.* SABIC Europe, Urmonderbaan 22, Geleen, The Netherlands.
- [30] PLUMMER, CH., GOLDBERG, A., GHANEM, A., *Micromechanisms of slow crack growth in polyethylene under constant tensile loading.* Laboratoire de Polymères (LP), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), CH-1015 Lausanne, 2001 Switzerland.
- [31] ATTECK, J., DEAR, J., COSTA, J., *Assessing lifetime of polyolefinů for water and gas distribution systems.* Department of Mechanical Engineering, Imperial College London SW7 2AZ, United Kingdom.
- [32] WARD, A., LU, X., HUANG, Y., BROWN, N., *Polymer Testing*, 1992, 11, 309
- [33] HESSEL, J., MAUER, E., *Materialprüfung*, 1994, 36 (6), 4.

- [34] KRATICHVILLA, T., MUSHIK, H., DRAGAUN, H., *Kunststoffe*, 2005, 6, 53.
- [35] KRATICHVILLA, DRAGAUN, H., T., MUSHIK, Heft, *3R international*, 2006, 45, 486
- [36] WÜST, J., BASTIAN, M., BRTÜLL, *3R international* 2005, 44, 558
- [37] FLEISSNER, M., *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38, 330
- [38] WEISS, J., *Fyzikální stárnutí polypropylenu, diplomová práce VUT, FCH 2011, 61s.*
- [39] BYOUNG-HO CHOI, WEINHOLD, J., REUSCHLE, D., KAPUR, M., *Polymer Engineering and Science* 2009, p. 2085

## PŘÍLOHA 1

čas [s]	těleso 1	těleso 2	těleso 3	těleso 4	těleso 5
	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]	protážení [mm/100]
5	0	0	0	0	0
10	0,44068	0,22237	0,28916	0,17452	0,15385
15	0,52542	0,35579	0,36145	0,24433	0,25641
20	0,59322	0,4225	0,43374	0,31414	0,30769
25	0,66102	0,51145	0,48193	0,38394	0,41026
30	0,69492	0,55593	0,53012	0,41885	0,46154
35	0,74576	0,62264	0,55422	0,48866	0,51282
40	0,79661	0,66711	0,57831	0,59337	0,5641
45	0,81356	0,71159	0,60241	0,62827	0,61539
50	0,84746	0,75606	0,62651	0,66318	0,66667
55	0,86441	0,7783	0,6506	0,69808	0,66667
60	0,89831	0,80053	0,6747	0,69808	0,71795
65	0,91525	0,84501	0,6988	0,73298	0,76923
70	0,94915	0,86725	0,72289	0,73298	0,76923
75	0,9661	0,88948	0,74699	0,76789	0,82051
80	0,98305	0,91172	0,77108	0,80279	0,82051
85	1	0,93396	0,79518	0,80279	0,8718
90	1,0339	0,97843	0,81928	0,8377	0,8718
95	1,05085	0,97843	0,84337	0,8726	0,92308
100	1,0678	1,00067	0,86747	0,8726	0,92308
105	1,08475	1,0229	0,86747	0,9075	0,97436
110	1,1017	1,04514	0,89157	0,9075	0,97436
115	1,1017	1,06738	0,91566	0,94241	0,97436
120	1,11864	1,08962	0,91566	0,94241	1,02564
125	1,13559	1,11185	0,93976	0,94241	1,02564
130	1,15254	1,11185	0,93976	0,97731	1,02564
135	1,15254	1,13409	0,96386	0,97731	1,07692
140	1,169492	1,156326	0,987952	0,977312	1,076923
145	1,186441	1,178563	0,987952	1,012216	1,076923
150	1,20339	1,178563	1,012048	1,012216	1,128205
155	1,20339	1,200801	1,012048	1,012216	1,128205
170	1,254237	1,223038	1,060241	1,04712	1,179487
175	1,254237	1,245275	1,060241	1,04712	1,179487
180	1,271186	1,267512	1,084337	1,082024	1,179487
240	1,372881	1,378697	1,204819	1,151832	1,538462
300	1,474576	1,489882	1,277108	1,256545	1,641026
600	1,762712	1,823438	1,566265	1,465969	2,051282
900	1,949153	2,045808	1,710843	1,640489	2,25641
1800	2,305085	2,446075	2,024096	1,884817	2,717949



čas [s]	těleso 1	těleso 2	těleso 3	těleso 4	těleso 5
	protažení [mm/100]	protažení [mm/100]	protažení [mm/100]	protažení [mm/100]	protažení [mm/100]
2400	-	2,5795	-	-	-
3000	-	2,71292	-	-	-
3600	-	2,80187	2,36145	2,19895	3,12821
4200	-	-	-	-	-
4800	-	-	-	-	-
5400	-	3,11319	2,57831	2,37347	3,4359
7200	-	3,35779	2,77108	2,54799	3,64103
9000	-	3,58016	-	2,68761	-
10800	-	3,75806	-	-	-
12600	-	3,91372	-	-	-
14400	-	4,04714	-	-	-
16200	-	-	-	3,10646	-
21600	-	4,44741	-	-	-
54000	4,76271	-	4,43373	-	-
54600	-	-	-	-	5,84615
58800	-	-	-	4,29319	-
61200	-	-	4,60241	-	-
61800	4,89831	-	-	-	5,94872
63300	-	-	-	-	-
64800	-	5,53702	-	-	-
66000	-	-	-	4,39791	-
68400	-	-	4,6747	-	-
69000	5,01695	-	-	-	-
70500	-	-	-	-	-
72600	-	-	-	-	6,10256
73200	-	-	-	4,46771	-
74700	-	5,64821	-	-	-
75600	-	-	4,74699	-	-
76200	5,11864	-	-	-	-
77700	-	-	-	-	-
80400	-	-	-	4,50262	-
82800	-	-	4,81928	-	-
83400	5,22034	-	-	-	-
140400	-	-	5,3253	-	-
141000	-	-	-	-	-
144300	-	6,80454	-	-	-
147600	-	-	5,37349	-	-
148200	-	-	-	-	-
154800	-	-	5,42169	-	-
155400	5,74576	-	-	-	-
162000	-	-	5,46988	-	-
169800	5,86441	-	-	-	-

čas [s]	těleso 1	těleso 2	těleso 3	těleso 4	těleso 5
	protažení [mm/100]	protažení [mm/100]	protažení [mm/100]	protažení [mm/100]	protažení [mm/100]
226800	–	–	5,80723	–	–
231600	–	–	–	5,96859	–
233100	–	–	5,83133	–	–
233700	–	–	–	–	–
238800	–	–	–	6,0733	–
313800	–	–	–	–	8,05128
318000	–	–	–	6,24782	–
331800	–	–	–	–	8,15385

## PŘÍLOHA 2

Čas [s]	Těleso bez vrubu	Těleso s vrubem
	Prodloužení [mm/100]	Prodloužení [mm/100]
5	0,19	0,21
10	0,21	0,23
15	0,22	0,24
20	0,23	0,24
25	0,24	0,25
30	0,25	0,25
35	0,26	0,26
40	0,26	0,26
45	0,27	0,26
50	0,27	0,27
55	0,28	0,27
60	0,29	0,27
65	0,29	0,27
70	0,29	0,27
75	0,3	0,27
80	0,3	0,28
85	0,31	0,28
90	0,31	0,28
95	0,31	0,28
100	0,31	0,28
105	0,32	0,28
110	0,32	0,28
115	0,32	0,29
120	0,32	0,29
125	0,33	0,29
130	0,33	0,29
135	0,33	0,29
140	0,33	0,29

Čas [s]	Těleso bez vrubu	Těleso s vrubem
	Prodloužení [mm/100]	Prodloužení [mm/100]
155	0,34	0,29
160	0,34	0,29
175	0,35	0,3
180	0,35	0,3
240	0,38	0,31
300	0,39	0,31
360	0,4	0,32
420	0,41	0,32
480	0,42	0,33
540	0,42	0,33
600	0,43	0,34
660	0,44	0,34
720	0,44	0,35
780	0,45	0,35
840	0,45	0,35
900	0,45	0,35
1200	0,47	0,37
2400	0,49	0,4
3600	0,52	0,42
7200	0,57	0,47
10800	0,61	0,51
14400	0,63	0,54
18000	0,67	0,56
21600	0,67	0,58
25200	–	0,6
90000	0,68	0,69
111600	–	0,74
172800	0,72	0,79
198000	–	0,82
259200	0,82	0,85
342000	–	0,89
352800	0,84	0,92
358200	–	0,95
361800	0,85	0,99

### PŘÍLOHA 3

čas [s]	vzduch	voda	Arkopal N 090	Arkopal N 110	Arkopal N 110 (opak.)
	prodloužení [mm]				
5	0	0	0	0	0
10	2	9	5	4	5
15	3	10	9	6	6
20	4	12	10	8	7
25	5	14	12	9	8
30	6	16	13	10	9
35	7	17	14	10	10
40	7	18	15	11	11
45	8	19	16	12	12
50	9	20	17	13	13
55	9	21	18	13	14
60	10	21	19	14	14
65	10	22	20	14	15
70	11	23	21	15	16
75	11	24	21	15	16
80	11	24	22	15	16
85	12	25	23	16	17
90	12	25	23	16	17
95	12	26	24	17	18
100	13	26	24	17	18
105	13	26	25	17	19
110	13	27	25	18	19
115	14	27	26	18	19
120	14	28	26	18	20
125	14	28	26	18	20
130	14	28	27	19	21
135	15	29	27	19	21
140	15	29	28	19	21
145	15	30	28	19	22
150	15	30	28	20	22
155	16	30	29	20	22
160	16	31	29	20	22
165	16	31	29	20	23
170	16	31	29	21	23
175	16	32	30	21	23
180	17	32	30	21	24
240	18	36	34	24	27
300	19	38	36	26	29
600	24	47	44	34	37
900	28	52	48	38	42
1200	32	57	52	41	45

čas [s]	vzduch	voda	Arkopal N 090	Arkopal N 110	Arkopal N 110 (opak.)
	prodloužení [mm]				
3600	44	75	71	56	61
5400	49	82	78	65	68
7200	53	88	84	71	73
9000	80	93	88	73	81
12600	82	102	92	77	93
16200	93	108	146	81	99
19800	94	113	147	87	101
23400	96	117	153	121	110
59400	97	151	156	123	140
88200	99	153	240	124	141
91800	100	154	243	126	143
99000	100	156	247	127	145
106200	101	159	252	129	147
109800	102	160	256	130	148
113400	102	161	259	132	151
190800	103	175	262	134	152
277200	103	183	266	136	154
363600	-	186	271	157	155
450000	-	199	276	157	189
509400	-	205	277	158	190
514800	-	205	278	159	192
522000	-	206	280	160	193
529200	-	206	280	161	195
540900	-	207	281	162	198
598500	-	208	282	163	200
603900	-	208	282	191	202
616500	-	209	283	193	207
683100	-	216	284	194	208
701100	-	218	285	195	209
938700	-	287	285	196	212
939600	-	288	286	197	214
940500	-	290	287	199	215
941400	-	292	288	200	217
942300	-	294	289	205	219
943200	-	297	291	206	220
944100	-	301	292	208	223
945000	-	306	293	212	225
945900	-	320	294	213	227
945960	-	322	295	216	231
946020	-	326	297	217	237
946080	-	333	299	-	242
946110	-	347	301	-	248