

HDPE környezeti feszültségrepedezés-ellenállás (ESCR) vizsgálata

A nagysűrűségű polietilént (HDPE) elterjedten használják lemezek, csövek, geomembránok és egyéb – vegyszeres környezetben is használt – termékek gyártására. Mivel az anyag érzékeny a környezeti feszültségrepedezésre (Environmental Stress Cracking – ESC) az ezzel kapcsolatos vizsgálati metódusokat, illetve szabványokat folyamatosan fejlesztik.

Tárgyszavak: környezeti feszültségrepedezés-ellenállás, ESCR, polietilén

Az elmúlt évtizedben a nagy sűrűségű polietilén (HDPE) anyagok minősége jelentősen javult, és a termékek egyre szigorúbb követelményeknek felelnek meg. Az egyik ilyen kritérium a környezeti feszültségrepedéssel (feszültségkorrózióval) szembeni ellenállás (Environmental Stress Crack Resistance – ESCR). Mivel a műanyagok ESCR mérésére kidolgozott szabványos módszerek hosszú időt (akár hónapokat) vesznek igénybe, sok esetben a tesztet az abszolút törési idő meghatározása előtt leállítják, csupán azt értékelve, hogy a vizsgálati idő elér-e egy adott határértéket. A hosszú tesztelési idők miatt az utóbbi időben új módszereket és szabványokat dolgoztak ki az alapanyagok minősítésére.

A feszültségkorróziós repedés ASTM D 883 szabvány szerinti meghatározása: „a műanyag külső vagy belső repedése, amelyet a rövid távú mechanikai szilárdságnál kisebb húzófeszültség okoz”. Ez a fajta repedésterjedés jellemzően lassú és rideg repedésképet okoz, képlékeny alakváltozás a polimer anyagoknál nem jellemző. Kialakulása akkor várható, amikor húzófeszültséggel terhelt műanyagok felületaktív nedvesítőszerrel, például alkoholokkal, szappanokkal, vagy egyéb vegyszerekkel kerülnek kapcsolatba. Nyomóterhelés hatására nem alakul ki. Bár a felületaktív anyagok kémiaiilag nem reagálnak a polimerrel, mégis repedések kialakulását okozhatják. Vegyszeres környezet nélkül azonos igénybevételnél – belátható időn belül – az ESC kiváltotta törések nem következnenek be. Mivel a feszültségkorróziós repedés a műanyag termék tönkremeneteléhez vezethet, lényegesen lerövidítheti a műanyag alkatrész tervezett élettartamát, ami egy polietilén gyümölcsleves palack esetében csupán néhány hónap, azonban egy autózemanyag-tartály vagy földgázvezeték esetében több évtized is lehet.

A ESCR-t polietilének esetében leginkább a molekulatömeg, illetve molekulatömeg-eloszlás, a láncelágazódás és a vizsgálat körülményei (reagenskoncentráció, hőmérséklet, feszültség) határozzák meg. Általánosságban elmondható továbbá, hogy az ESCR csökken, ahogy az anyag kristályos részaránya növekszik. Az átlagos molekulatömeg növelése (kisebb folyásindex, MFI értékek) és a szélesebb molekulatömeg-eloszlás általában szintén csökkenti az ESC hajlamot. Ezeket az általánosításokat azonban óvatosan kell kezelni, mert számos egyéb tényező, például a gyártásnál használt katalizátor típusa, illetve a komonomerek eloszlása nagyobb mértékben befolyásolja az ESCR-t, mint a molekulatömeg-eloszlás. Az ESCR-t közvetlenül befolyásolja a láncelágazódás típusa, hossza és összetettsége. A polietilének esetében a sűrűség jól használható – ha nem is teljesen pontos – jelzőszáma a rövid láncú elágazásoknak.

Általánosságban elmondható, hogy az elágazás növekedésével az ESCR is növekszik, így tehát a sűrűség csökkenésével az ESCR általában nő.

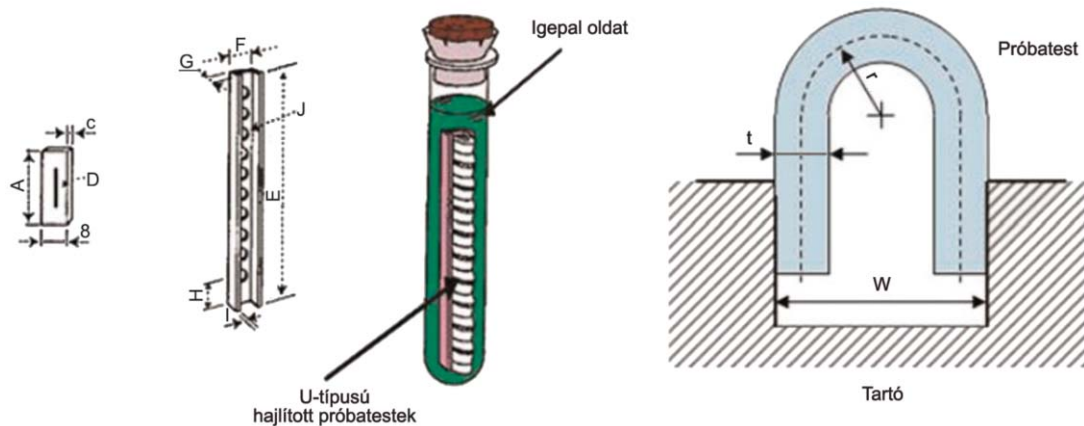
Mindezek alapján unimodális molekulatömegeloszlású HDPE (amelyben az eloszlási görbe egy maximumot tartalmaz) ESC ellenállása elméletileg alapvetően háromféle módszerrel növelhető: a sűrűség növelése, a folyásindex (MFI) csökkentése vagy komonomerek beépítése. Ezek a változtatások azonban általában a polimer egyéb tulajdonságaira is hatással vannak, például a merevségre vagy a feldolgozhatóságra. Bár a bimodális molekulatömeg eloszlású HDPE anyagok (amelyekben az eloszlási görbe két maximumot tartalmaz) általában jobb ESCR-rel rendelkeznek, ezek eltérő extrúziós duzzadási és feldolgozás utáni zsugorodási jellemzőkkel rendelkeznek az unimodális anyagokhoz képest, ezért feldolgozásukhoz eltérő gépbeállításra és szerszámokra lehet szükség. Az ExxonMobil viszont azzal hirdeti új unimodális anyagát, *Paxon SP5504* HDPE-t, hogy kiváló ESCR értéke mellett a merevség, ütésállóság és feldolgozhatóság területén sem kell kompromisszumot kötni, így alkalmas háztartási és ipari vegyi palackok és tartályok gyártására, például fehérítőkhöz, törlőkendőkhez és mezőgazdasági vegyszerekhez.

Az 1940-es évek végén a telefonokat gyártó és üzemeltető amerikai Western Electric cég időnként repedésekkel találkozott a vezetékek szigetelésére használt kis sűrűségű polietilénben. Ennek okát a telepítés során használt kenőszappanokban találták meg. A hibakereséshez kapcsolódó kutatások során született meg az első ESCR teszt, aminek korlátai miatt azonban később számos alternatív tesztet is kifejlesztettek az Egyesült Államokban és Európában.

ASTM D 1693 szabványos szerinti eljárás etilén-műanyagok környezeti feszültségrepedezés vizsgálatára („bent strip” teszt vagy „Bell telefonteszt”)

A Western Electric-hez kapcsolódó Bell Labs által az 1940-es évek végén kifejlesztett módszer az egyik eredeti és legismertebb ESCR-teszt. A vizsgálatához tíz téglalap alakú próbatestet kell kivágni a műanyag mintából. Minden próbatesten vízszintesen egy ellenőrzött bemetszést ejtenek, amely a repedés kiindulási pontjaként szolgál. A próbatesteket meghajlítják, és egy „C” alakú tartóba helyezik, feszültséget hozva létre a mintában (1. ábra). A mintákat a tartóval együtt egy adott koncentrációjú Igepal felületaktív oldattal töltött edénybe helyezik, majd fűtött környezetben (tipikusan 50 °C-on) vizsgálják a repedés időbeli változását, illetve a tönkremenetelhez tartozó időt.

A próbatest „C” alakra hajlítása húzófeszültséget okoz a külső sugár mentén, de a feszültségrelaxáció ezt idővel csökkenti, és körülbelül 1000 óra elteltével a próbatestben lévő feszültség

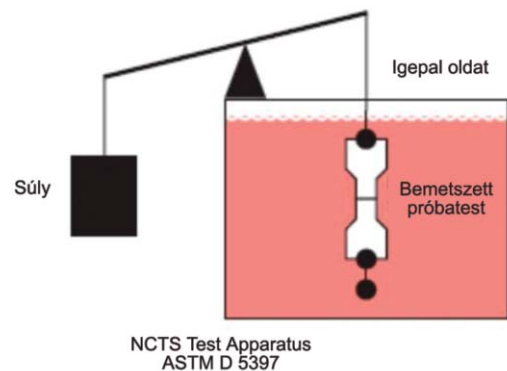


1. ábra. ASTM D1693 ESCR vizsgálati elrendezés.

teljesen megszűnhet. ESC viszont csak akkor lép fel, ha a műanyagban feszültség van, így, ha a minta 1000 óránál rövidebb idő alatt nem megy tönkre ez a teszt nem tudja kimutatni a valódi ESCR értéket. Az ASTM D 1693 szabvány szerint megadott 3000–5000 órás ESCR adatlapértékek ezért értelmetlenek.

ASTM D 5397 Feszültségrepedezéssel szembeni ellenállás értékelése poliolefin geomembránoknál bemetszett minták konstans húzófeszültsége esetén. (Notched Constant Tensile Load – NCTL)

Ezt – a valóságot jobban közelítő – módszert általában az Egyesült Államokban használják geomembránok és egyéb PE anyagok tesztelésénél. A tipikus hőmérséklet és vegyszeres körülmények az ASTM D 1693 módszerhez hasonlók, az alkalmazott terhelés azonban egytengelyű húzófeszültség, amely minta folyási feszültségének 30%-a. A piszkóta alakú próbatest bemetszett, a bevágás mélysége a mintavastagság 20%-a (2. ábra). A teszt során a tönkremenetelig eltelt időt vizsgálják.



2. ábra. ASTM D 5397 ESCR vizsgálati elrendezés.

ASTM F 1473 – Szabványos eljárás bemetszett húzóvizsgálatra polietilén csövek és alapanyagok lassú repedésterjedéssel szembeni ellenállásának vizsgálatára (Pennsylvania Notch Test – „PENT”)

Bár ez a módszer nem kifejezetten az ESCR értéket méri, mégis elterjedten használják az Egyesült Államokban olyan PE csőgyártási célú anyagok tesztelésére, amelyek magas ESCR-értékkel rendelkeznek, mivel ez a teszt általában gyorsabban hoz értékelhető eredményeket. A tipikus vizsgálati feltételek: 80 °C-os levegő és 2,4 MPa húzófeszültség, tehát a többi módszerrel ellentétben ez nem vegyszeres környezetben zajlik, tipikusan inkább gázcsövek tesztelésére használják. A közvetlenül a csőből kivágott, vagy fröccsöntött vizsgálati minták tipikus mérete minták 10×25×100 mm, amelyeken egy 0,14 mm mélységű bemetszés szolgál a repedés kiindulópontjaként, valamint két oldalsó bemetszés (40–40 µm mélységben) segíti a repedés megindulását. A tönkremeneteli időt a bevágásnál bekövetkező, teljes szétválást okozó ridegtörésnél mérik.

ISO 16770 – Polietilén környezeti feszültségrepedezésének (ESC) meghatározása – teljesen bemetszett kúszás teszt (Full Notch Creep Test – „FNCT”)

Ez a vizsgálati eljárás Európa-szerte elfogadott, mint szabványos módszer a nagyon nagy ESCR-értéket mutató PE csőgyártási célú anyagok vizsgálatára. Európában az FNCT tesztet előnyben részesítik a PENT teszttel szemben, mivel rövidebb tönkremeneteli időt eredményez. Ez a különleges mintakialakításnak és a vegyszeres környezetnek (felületaktív anyagba történő merítés) köszönhető. A teszthez nincsenek egységesen elfogadott specifikációk, a használt vegyszer, illetve az alkalmazott hőmérséklet és terhelés eltérő lehet. Előbbi általában 80–95 °C, utóbbi pedig 4–5 MPa körüli érték. A csőből kivágott, vagy alapanyagból készített próbatestek tipikusan

10×10×100 mm méretűek, s mind a négy oldalukon bemetszettek 1,5 mm mélységig. A vizsgálat során a kúszógépben elhelyezett minták tönkremeneteli idejét rögzítik.

Összeállította: Dr. Ronkay Ferenc

Environmental Stress Crack Resistance of Polyethylene. Ineos Technical information

www.ineos-op.com

Durability: ESCR – Environmental Stress Crack Resistance of HDPE. ABG Technical information

<https://www.abg-geosynthetics.com/technical/geosynthetic-properties/durability-escr-environmental-stress-crack-resistance-of-hdpe/>

Sherman L. M.: Unimodal HDPE for Blow Molded Bottles Boasts a ‘Step Change’ in ESCR – Plastics Technology, 2021. április,

<https://www.ptonline.com/articles/unimodal-hdpe-for-blow-molded-bottles-a-step-change-in-escr>