# بررسی مقاومت به رشد آهسته ترک رزین های پلی اتیلن به کمک آزمون های سریع

# زهرا یعقوبی1، عبدالحنان سپاهی2، سید کمال افضلی3، رضا راشدی4[[1]](#footnote-1)\*

# 1دانشکده پلیمر و رنگ دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

# 2مرکز تحقیق و توسعه شرکت پتروشیمی جم، تهران، ایران

# 3 مرکز تحقیق و توسعه شرکت پتروشیمی جم، تهران، ایران

# 4٭ مرکز تحقیق و توسعه شرکت پتروشیمی جم، تهران، ایران

**چکیده**

یکی از بزرگ ترین مشکلات گریدهای مختلف پلی اتیلن (PE) در استفاده طولانی مدت آن در کاربردهای مختلف، مقاومت کم آن در برابر ترک خوردگی در اثر تنش های محیطی[[2]](#footnote-2) (ESCR) است. روش های مختلفی مانند آزمون آزمون نوار خمیده[[3]](#footnote-3) (BST) به منظور اندازه گیری ESCR پلی اتیلن ها ارائه شده است. اما این آزمون ها علاوه بر طولانی مدت بودن، از دقت و تکرار پذیری مطلوبی برخوردار نیستند. در این تحقیق، از دو آزمون سخت شونده با کرنش[[4]](#footnote-4) (SHT) و نسبت کشش طبیعی[[5]](#footnote-5) (NDR)جهت اندازه گیری سریع ESCR و با تکرارپذیری بالا استفاده شده است. مشاهده می شود که نتایج آزمون BST با SHT رابطه مستقیم و با NDR رابطه معکوس دارد. هم چنین، برای گریدهای PE مقاوم به ESCR، رابطه ای خطی بین مدول سخت شونده با کرنش و %NDR ارائه شده است.

**کلید واژگان**: رشد آهسته ترک، مدول سخت شونده با کرنش، آزمون کشش، نسبت کشش طبیعی

**1- مقدمه**

ESCR از رشد آرام ترک در حضور تؤامان تنش و محیط مهاجم سرچشمه گرفته و منشاء بیش از 30 درصد از کل نقایص پلی اتیلن ها است. در سال های اخیر، تلاش های بسیاری جهت تولید گریدهای PE بسیار مقاوم به رشد ترک شده است. اما این نوع گریدها به دلیل زمان آزمون بسیار طولانی، با روش های آزمون استاندارد موجود نمی توانند اندازه گیری شده و کارایی لازم را ندارند. به خصوص آن كه خطاهاي زيادي حين تهيه نمونه و فرايند ناچ زدن و كيفيت محلول مهاجم ممكن است اتفاق افتد [1]. از انواع اين آزمون ها مي توان به پنج آزمون معمول BST،Notch Pipe test (NPT) ، Full Notch Creep test (FNCT)، Pennsylvania edge-notch tensile tests (PENT) و (NCTL) single point notched constant tensile load test اشاره کرد[2].

از آن جا که اندازه گیری SCR به روش دقیق و سریع بسیار حائز اهمیت است، بهبود آزمون های معمول برای اندازه گیری مقاومت به رشد ترک نمونه های بسیار مقاوم PE توسعه یافته است. از جمله این روش ها، آزمون های SHT و NDR است که SCR را به منحنی تنش –کرنش مرتبط می سازد [3, 4]. SHT بر اساس ارتباط بین کشش فیبریل ها در نقطه ترک با کشش زنجیرها در ناحیه strain hardening منحنی تنش – کرنش عمل می کند. بنابراین، شیب این ناحیه که با مدول strain hardening یا <Gp> شناخته می شود، معیاری از SCR خواهد بود. نسبت کشش (draw ratio) در ناحیه necking نیز NDR نامیده می شود که به منظور تعریف میزان کرنش ناشی از تغییر شکل پلاستیک به کار می رود [5]. در تحقیق حاضر، مقادیر SCRگریدهای مختلف PE، به کمک سه آزمون BST، SHT و NDR اندازه گیری شده و دقت و تکرار پذیری نتایج با یکدیگر مقایسه می شوند.

**2- بخش تجربی**

**مواد**

مواد مورد استفاده در این تحقیق، انواع گریدهای تجاری LLDPE، MDPEو HDPE تولید شرکت پتروشیمی جم هستند که در كاربردهاي مختلفي مانند فرایندهای قالب گیری تزریقی، فرايند روتومولدينگ و توليد لوله مورد استفاده قرار مي گيرند.

**روش ها**

**آزمون BST (Bent Strip Test)**

در آزمون BST ده نمونه مستطيل شكل از يك صفحه قالب گيري شده طبق استاندارد ASTM D1693 بريده شده و هر كدام ناچ زده مي شوند. نمونه ها خم شده و در يك محفظه ‍C شكل در محلول خورنده IGEPAL قرار داده مي شوند كه منجر به وارد آمدن تنش بر نمونه می شود. زمان شکست نمونه تحت تنش به صورت ESCR (hr) گزارش می شود.

**آزمون SHT (Strain Hardening Test)**

**تهیه نمونه و اندازه گیری های آزمون کشش در دمای بالا**

در آزمون SHT از دستگاه آزمون كشش تك جهته (Zwick/Roell Z010) دارای لود سل با ظرفيت 1000 N براي اندازه گيري <Gp> تحت دماي 80°C و طبق استاندارد ISO 18488 استفاده شده است. شدت كشش 20 mm.min-1 است و درصد كشش توسط ويدئو اكستنسيومتر اندازه گيري مي شود.

مواد طبق استاندارد ISO 1872 در دماي 180 °C و فشار 200 بار و شدت خنك سازي 15 °C/min تحت قالب گيري فشاري قرار می گیرند. پس از پرس، نمونه ها به مدت hr 1 در دماي 120 °C قرار گرفته و سپس با شدت 2 °C/min تا دماي اتاق سرد مي شود. نمونه هاي دمبل شكل، از صفحه تهيه شده پانچ شده و فاصله بين دو ماركر 5/12 ± 1/0 انتخاب مي شود.

**اندازه گیری مدول strain hardening (<Gp>)**

<Gp> های گریدهای مختلف را می توان با محاسبه تنش – کرنش واقعی (در محدوده نسبت كشش 12-8 λ=) و جایگذاری آن در مدل ساختاري شبه هوكيني (Neo-Hookean constitutive model) بدست آورد (رابطه 1):

) (1)

بنابراين، <Gp> نيز به طور مستقيم از جايگذاري داده هاي تجربي در معادله 1 بدست مي آيد كه در آن C يك پارامتر رياضي مدل ساختاري است كه تنش تسليم را در λ= 0 بدست مي دهد. پس از مشتق گیری رابطه 2 بدست مي آيد [6]:

(2)

**آزمون NDR**

**تهیه نمونه و اندازه گیری های آزمون کشش در دمای اتاق**

نمونه های دمبل شکل طبق استاندارد ASTM 638تهیه شده و با دستگاه کشش Instron 4465 تحت دو سرعت 5/0 mm/min و 7 mm/min تا نقطه شکست نهایی کشیده شدند. آزمون کشش برای هر نمونه 5 بار تکرار گردید و مقدار متوسط آن گزارش شد.

**اندازه گیری NDR**

در آزمون NDR، بر خلاف روش SHT، نيازي به دانستن مقادير تنش و كرنش واقعي نيست و با هر دستگاه كششي و بدون نياز به تجهيزات خاصي مي تواند انجام گيرد[7].

تعریف ریاضی NDR برابر است با نسبت میزان کرنش تا شروع ناحیه strain hardening بر طول اولیه نمونه که در رابطه 3 آمده است:

(3)

**3- نتايج و بحث**

**ESCR بر حسب Strain hardening و NDR**

مقادیر اندازه گيري شده <Gp> و NDR برای گریدهای مختلف PE در جدول 1 خلاصه شده است. سرعت آزمون NDR برابر با 50 mm/min است. در شکل 1، منحنی تنش واقعی بر حسب کرنش واقعی برای دو گرید رسم شده است. تفاوت شیب منحنی بعد از ناحیه کشش طبیعی دو نمونه PE1 و PE6 نشان می دهد که نمونه PE1 مدول <GP> بیشتر و در نتیجه مقاومت در برابر رشد آهسته ترک بیشتری دارد. با مقایسه گریدهای جدول 1، مشاهده می شود که گریدهای تزریق به مراتب ESCR و <GP> کمتری نسبت به گریدهای لوله دارند . در شکل 2 و 3 مقادیر <Gp> و NDR بر حسب ESCR به ترتیب رسم شده اند. با توجه به منحنی ها، می توان نتیجه گرفت که ESCR با SHT رابطه مستقیم و با NDR رابطه معکوس دارد. هم چنین، سرعت انجام آزمون ESCR نیز با دو روش SHT و NDR از چندین ماه به چندین ساعت کاهش می یابد که در نتایج سایر محققین نیز آمده است [1]. باید توجه داشت که NDR وابسته به ميزان كشش پذيري شبكه پليمري است و پليمرهاي با اتصالات بين لاملايي بيشتر و گره خوردگي بيشتر، ESCR بالاتر و NDR كمتري نشان مي دهند. البته NDR، پراکندگی بیشتری نسبت به SHT نشان می دهد که به دلیل عدم یکنواخت کشیده شدن نمونه در ناحیه necking و سرعت بالای آزمون است [8]. به همین دلیل، در مقالات پیشنهاد شده است که از NDR بیشتر برای جایگزینی آزمون NPT استفاده شود [9].



شكل 1- نمودار تنش واقعی بر حسب کرنش واقعی



شكل 2- نمودار ESCR بر حسب NDR شكل 3- نمودار ESCR بر حسب <Gp>

**<Gp> بر حسب NDR برای نمونه های مقاوم به رشد ترک**

به منظور كاهش محدوده اندازه گيري داده ها و پراكندگي نسبي داده هاي مواد مختلف در نمودار، تنها در يك محدوده كاربردي (نمونه هاي مقاوم به ترک لوله های انتقال آب و گاز) ارتباط بين داده هاي<Gp> و NDR بر حسب یکدیگر در شکل 4 رسم شده اند. سرعت آزمون NDR برابر با 7 mm/min است. با fit كردن خطي داده ها، رابطه 4 براي نمونه هاي مقاوم به ترک لوله بدست مي آيد:

اين رابطه داراي R-square = 75/0 است كه با توجه به مقالات، مي توان گفت داده ها داراي پراكندگي مناسبي هستند [1-5].

جدول 1. خواص گريدهاي مختلف PE و مقادير ESCR، <Gp> و NDR آن ها

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ESCR  (hr) | NDR  (%) | <Gp>  (MPa) | MFI  (190 ⁰C /16/2 kg) | دانسیته  gr/cm3)) | کاربرد | نمونه ها |
| 2000< | 532 | 39 | 22/0 | 948/0 | لوله انتقال آب و گاز | PE1 |
| 1000< | 7/565 | 5/18 | 40/0 | 935/0 | لوله آبیاری قطره ای | PE2 |
| 1000< | 5/513 | 9/18 | 40/0 | 935/0 | لوله آبیاری قطره ای | PE3 |
| 1000< | 541 | 9/21 | 28/0 | 935/0 | لوله آبیاری قطره ای | PE4 |
| 1000< | 4/625 | 17 | 57/0 | 935/0 | لوله آبیاری قطره ای | PE5 |
| 1000< | 1/537 | 3/30 | 23/0 | 939/0 | لوله آبیاری قطره ای | PE6 |
| 900 | 490 | 02/10 | 95/0 | 923/0 | فیلم با سفتی بالا | PE7 |
| 180 | 5/750 | 48/21 | 5/1 | 955/0 | تزریق | PE8 |
| 13 | 3/926 | 8/7 | 2 | 952/0 | تزریق | PE9 |
| 10 | 4/970 | 64/8 | 2 | 950/0 | تزریق | PE10 |
| 400 | 1/567 | 34/6 | 96/3 | 933/0 | قالب گیری چرخشی | PE11 |
| 30 | 7/869 | 4/5 | 8/0 | 954/0 | مونوفیلامنت | PE12 |



شكل 4 - مقادير<Gp> نمونه هاي مقاوم به ترک لوله بر حسب <NDR>

**4- نتيجه‌گيری**

مقادیر ESCR گریدهای لوله مقاوم به رشد ترک و لوله های آبیاری قطره ای بیشتر از 1000 ساعت است و <Gp> آن ها به ترتیب بین 42-36 و 22-11 است. ESCR سایر گریدهای تزریقی و مونوفیلامنت کمتر از 200 ساعت و<Gp> آن ها کمتر از 20 است.

آزمون SHT و NDR دقت و سرعت بسیار بالاتری نسبت به آزمون های معمول مانند BST دارند. آزمون NDR پراکندگی بیشتری نسبت به SHT دارد و پیشنهاد می شود که جایگزین آزمون NPT شود. هم چنین، به منظور كاهش محدوده اندازه گيري داده ها، <Gp> بر حسب %NDR تنها برای گریدهای لوله مقاوم به ترک رسم شده و مشاهده شد که داده ها داراي پراكندگي مناسبي هستند.

**مراجع**

[1] Sardashti P, Tzoganakis C, Polak MA, Penlidis A. Improvement of Hardening Stiffness Test as an Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance of Polyethylene. J Macromol Sci Part A 2012;49:689–98.

[2] Tgm TRK. Determination of slow crack growth with media-tensile creep tests : Influencing parameters and comparability. 7th Austrian Polym Meet 2015.

[3] D.J.M. Van Beek RD. Strain hardening: An elegant and fast method to predict the slow crack growth behavior of HDPE pipe materials. EUROTEC® 2011 - Soc. Plast. Eng., EUROTEC® 2011 - Society of Plastics Engineers; 2011, p. 128.

[4] Séguéla R. On the Natural Draw Ratio of Semi-Crystalline Polymers: Review of the Mechanical, Physical and Molecular Aspects. Macromol Mater Eng 2007;292:235–44.

[5] He X, Wang Y, Wang Q, Tang Y, Liu B. Effects of Addition of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene on Tie-Molecule and Crystallization Behavior of Unimodal PE-100 Pipe Materials Effects of Addition of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. J Macromol Sci Part B 2016;2348.

[6] ISO 18488:2015 - Polyethylene (PE) materials for piping systems -- Determination of Strain Hardening Modulus in relation to slow crack growth .

[7] Taylor P, Cheng JJ, Polak MA, Penlidis A. A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance. J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem n.d.:37–41.

[8] Cheng JJ, Polak MA, Penlidis A. A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance. J Macromol Sci Part A 2008;45:599–611.

[9] Sukhadia AM, Phillips C, Company C, Lamborn M, Phillips C, Company C, et al. Assessing The Slow Crack Growth Resistance Of Polyethylene Resins And Pipe Service Life . Chevron Phillips Chem Co 2010.

1. \* r\_rashedi@aut.ac.ir [↑](#footnote-ref-1)
2. Environmental Stress Crack growth Resistance [↑](#footnote-ref-2)
3. Bent Strip Test [↑](#footnote-ref-3)
4. Strain Hardening Test [↑](#footnote-ref-4)
5. Natural draw Ratio [↑](#footnote-ref-5)