



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

## بررسی مقاومت به ترکزایی تنش محیطی پلی اتیلن سنگین: تحلیل نتایج FNCT بر مبنای آزمون CRYSTAF<sup>®</sup>

منیرالسادات ساداتی<sup>۱\*</sup>، مرتضی ابراهیمی<sup>۲</sup>

۱. پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، گروه

پژوهشهای مشتری محور، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵ و ۱۴۱۸۵/۴۵۸

۲. دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

[m.sadati@npc-rt.ir](mailto:m.sadati@npc-rt.ir)

### چکیده

مقاومت به ترکزایی تنش محیطی (ESCR) سه نمونه پلی اتیلن سنگین به کمک آزمون خزشی نمونه تمام ناچ (Full Notch Creep Test) تعیین گردید. وزن مولکولی و توزیع آن و توزیع کومونومر نمونه ها به ترتیب به کمک روشهای کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) و تفکیک بلوری (CRYSTAF) اندازه گیری شدند. نتایج بدست آمده حاکی از آنستکه با افزایش متوسط وزنی و وزن مولکولی و افزایش جزء وزنی محلول در محدوده دمائی ۷۵-۸۵°C مقاومت به ترکزایی تنش محیطی به میزان قابل توجهی بهبود می یابد. این امر را می توان به افزایش زنجیرهای رابط مؤثر بین لایه های بلوری ارتباط داد.

**کلمات کلیدی:** ترکزایی تنش محیطی، FNCT، CRYSTAF، زنجیرهای رابط

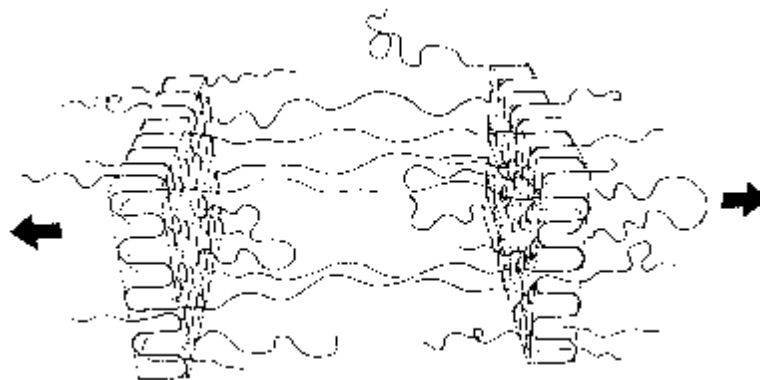
## مقدمه

ترک‌زایی تنش‌ی محیطی (Environmental Stress Cracking) شکستی است که تحت تنش چند جهته در حضور مواد سطح فعال از سطح پلیمر آغاز می‌شود [۱]. زمان لازم برای وقوع این پدیده که بیانگر مقاومت خزشی نمونه در محیط مهاجم است مقاومت در برابر ترک‌زایی تنش‌ی محیطی (Environmental Stress Cracking Resistance) نامیده می‌شود [۲]. ESC یک پدیده فیزیکی است؛ به عبارت دیگر مواد سطح فعال باعث تخریب شیمیائی پلیمر نمی‌شوند بلکه تنها تشکیل ترک‌های ترد ماکروسکوپی را تسریع می‌نمایند [۱].

مقاومت به رشد آهسته ترک مشخصه‌ای است که در کاربردهای پلی اتیلن در مواردی نظیر کابل‌های نوری، خطوط توزیع گاز و همچنین خطوط زیر زمینی انتقال پساب از اهمیت بسزائی برخوردار است. میزان خسارت ناشی از این پدیده مخرب در مدت سرویس دهی حدود ۳۰ تا ۴۰٪ تخمین زده می‌شود [۱].

ترک‌زایی تنش‌ی محیطی از طریق تشکیل ترکچه در سطح پلیمر گسترش می‌یابد. علیرغم عدم وجود دانش کافی نسبت به جزئیات مکانیزم رشد ترک، تصور بر این است که تحرک زنجیرهای پلیمری باعث تشکیل حفره‌های بسیار کوچکی می‌شود (کمتر از ۳۰ نانومتر) که با پیوستن به یکدیگر ترکچه‌های ماکروسکوپی را بوجود می‌آورند [۲]. مواد سطح فعال فرایند تشکیل حفره را از طریق نرم کردن زنجیرهای پلیمری تسریع می‌نمایند. به این ترتیب، تحرک زنجیرها تسهیل شده و یا انرژی لازم برای تشکیل حفره کاهش می‌یابد [۱].

از دیدگاه ریزساختاری مقاومت به ترک‌زایی تنش‌ی محیطی به حضور مولکولهای رابط بستگی دارد. مولکولهای رابط زنجیرهای پلیمری هستند که دو یا چند لایه بلوری را از طریق فاز بی‌نظم به یکدیگر می‌پیوندند. مولکولهای رابط باید از طول کافی جهت مشارکت همزمان در نواحی بلوری و بی‌نظم برخوردار باشند. جدایش بین لایه‌های بلوری مجاور، چه از طریق باز شدن گره‌خوردگی‌ها و یا پاره شدن مولکولهای رابط، مکانیزم اصلی پدیده ترک‌زایی تنش‌ی محیطی پلی اتیلن است (شکل ۱) [۳]. در این راستا وزن مولکولی یکی از پارامترهای مهم کنترل کننده ESCR می‌باشد. مولکولهای رابط عمدتاً در نمونه‌های با وزن مولکولی بیش از  $10^5$  تشکیل می‌شوند. بطوریکه احتمال تشکیل مولکولهای رابط برای وزن مولکولی  $10^5$  تنها حدود ۰/۰۲ و برای وزن مولکولی بالاتر از  $10^6$  به بیش از ۰/۳ می‌رسد. لذا زنجیرهای با وزن مولکولی کوتاه به افت قابل توجه ESCR می‌انجامند [۲].



شکل ۱- نمایش تصویری جدایش لایه‌های بلوری در پلی اتیلن [۳].

بلورینگی نیز نقش مهمی در مقاومت به ترکزائی تنشی محیطی پلیمر های نیمه بلوری ایفاء می کند. بلورینگی مستقیماً با مقدار کومونومر شرکت کننده در کوپلیمر ارتباط دارد. وجود زنجیرهای جانبی امکان تبلور را کاهش داده و باعث کاهش ضخامت لایه های بلوری می شود. این امر افزایش زنجیرهای موجود در بخش بی نظم پلیمری را در پی دارد. لذا مقاومت در برابر باز شدن گره خوردگی ها افزایش یافته و در نهایت منجر به بهبود مقاومت به ترک ناشی از تنش می گردد [۴].

بعلاوه، نوع کومونومر مصرفی نیز از اهمیت بسزائی برخوردار است. بطوریکه، بلندتر شدن اندازه زنجیر جانبی باعث کاهش احتمال تبلور شده و تشکیل مولکولهای رابط را محتمل تر می سازد [۱ و ۲ و ۵]. علاوه بر موارد ریزساختاری، عوامل بیرونی مانند تاریخچه حرارتی نمونه، دمای فرایند و فشار قالبگیری که به تغییر در مورفولوژی بلوری و نقایص سطحی می انجامند نیز می توانند ESCR پلیمر را تحت تأثیر قرار دهند [۱].

جهت بررسی این ویژگی در پلیمرها روشهای مختلفی ارائه شده است. آزمون فشار هیدرواستاتیکی روش مرسوم برای تعیین خواص طولانی مدت لوله های پلی اتیلنی است که برای ارزیابی کارائی ذاتی ماده اولیه مورد استفاده قرار می گیرد. این روش بسیار زمانبر و پرهزینه می باشد. بطوریکه مدت زمان آزمون برای گریدهای مقاوم حتی تا چند سال به طول می انجامد. امروزه برای توسعه محصول کاهش زمان آزمون از طریق تسریع فرایند شکست یکی از ضروریات است. یکی از روشهایی که امروزه مورد استفاده قرار می گیرد آزمون خزش بر روی نمونه ای است که در تمام وجوه آن شکاف ایجاد شده است (Full Notch Creep Test (FNCT)). این روش ضمن ارتباط بسیار مناسب با داده های حاصل از فشار هیدرواستاتیکی زمان آزمون را به میزان قابل توجهی کاهش می دهد [۶].

هدف از این مطالعه بررسی ارتباط مشخصه های ساختاری حاصل از آزمونهای GPC و CRYSTAF چند نوع پلی اتیلن سنگین با نتایج مقاومت به ترکزائی تنشی محیطی آنهاست که به روش نوین FNCT تعیین شده است.

## بخش تجربی

مواد مصرفی در این مطالعه گریدهای پلی اتیلن سنگین می باشند که ویژگی آنها در جدول ۱ ارائه شده است. لازم به توضیح است که نمونه A گرید لوله، B گرید لوله همراه با دوده و نمونه C گرید قالبگیری دمشی می باشند.

جدول ۱- مشخصه های پلیمرهای مصرفی

نوع ماده	شاخص مذاب (MFI 5Kg) gr/10min	دانسیته
A	۰/۵۸۰	۰/۹۴۵۴
B	۰/۵۶۱	۰/۹۵۵۳
C	۱/۷۹	۰/۹۵۸۱

میزان و نوع کومونومر موجود در پلی اتیلن های مصرفی به کمک آزمون IR با دستگاه Perkin Elmer Spectrum2000 تعیین گردید.

میزان بلورینگی برای هر یک از نمونه‌ها از سطح زیر منحنی پیک تبلور حاصل از آزمون گرماسنجی دیفرانسیلی تفاضلی و به کمک دستگاه DSC-Perkin Elmer محاسبه شد. مقاومت به ترکزائی تنش محیطی به کمک آزمون خزشی نمونه تمام ناچ (Full Notch Creep Test) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و در محیط اتیلن گلیکول اندازه‌گیری گردید. از میله‌هایی به ابعاد  $10 \times 10 \times 90$  میلی‌متر که به کمک قالبگیری فشاری تهیه شده بودند استفاده شد. پیش از انجام آزمون در قسمت میانی نمونه و در تمام وجوه آن شکاف‌های هم‌صفحه‌ای به کمک تیغه‌ای تیز ایجاد گردید (شکل ۲).



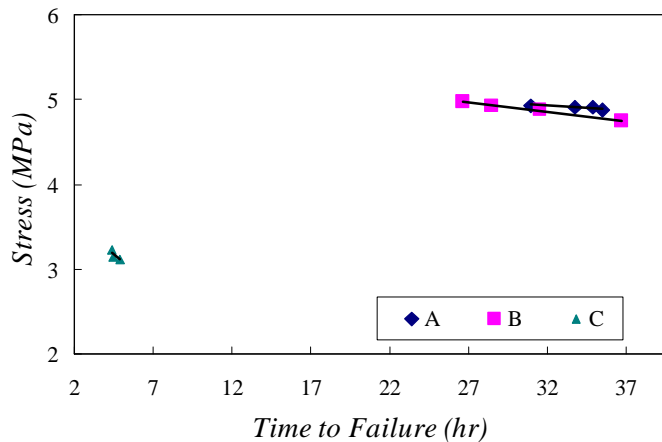
شکل ۲- تصویر نمایشی از میله تمام ناچ

نمونه‌های A و B تحت نیروی ثابت ۵MPa و C تحت نیروی  $3/5$  MPa قرار گرفتند. زمان شکست نمونه‌ها پس از وقوع شکست کامل از طریق تماس میله نگهدارنده بارگذاری با گیرنده زمان سنج ثبت گردید. وزن مولکولی و توزیع آن به کمک روش کروماتوگرافی ژل تراوانی دما بالا (GPC- WATERS Alliance 2000) اندازه‌گیری شد. از ۲،۱ و ۴ تری کلرو بنزن به عنوان حلال در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد استفاده گردید. پلی استایرن با توزیع جرم مولکولی باریک به منظور کالیبراسیون دستگاه مورد استفاده قرار گرفت. توزیع مقدار کومونومر نمونه‌ها به کمک دستگاه Analytical CRYSTAF در حلال تری کلرو بنزن بدست آمد [۷]. در این روش ابتدا محلول پلیمر در  $160^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۳۰ دقیقه در حلال تری کلرو بنزن تهیه و سپس دمای آن تا  $100^{\circ}\text{C}$  کاهش داده شد. پس از تعادل دمائی سرمایش نمونه تا دمای  $65^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $0/1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و با نرخ  $0/2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای محیط ادامه یافت.

## نتایج و بحث

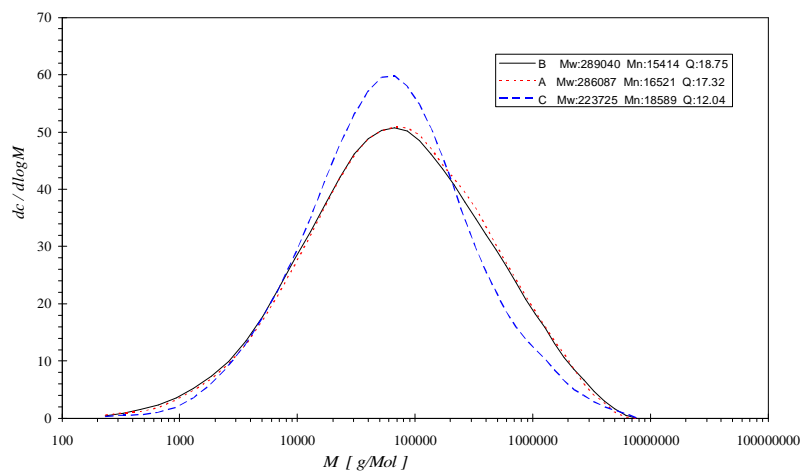
نتایج حاصل از آزمون IR مؤید وجود  $1/5\%$  کومونومر ۱-بوتن در نمونه‌های A و B می باشد در حالیکه نمونه C از ساختار هموپلیمری برخوردار است.

شکل ۳ منحنی تغییرات زمان شکست نمونه‌ها را نسبت به تنش واقعی اعمال شده بر سطح لیگامنت (سطح مقطع بدون شکاف) نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود دو پلیمر گرید لوله با وجود میزان تنش اعمالی بالاتر، از مقاومت شکست بیشتری برخوردارند. در ادامه تلاش می‌شود تا تفاوت رفتار این نمونه‌ها در مقاومت به ترکزائی تنش محیطی به کمک نتایج ریزساختاری حاصل از GPC، DSC و CRYSTAF توجیه شود.



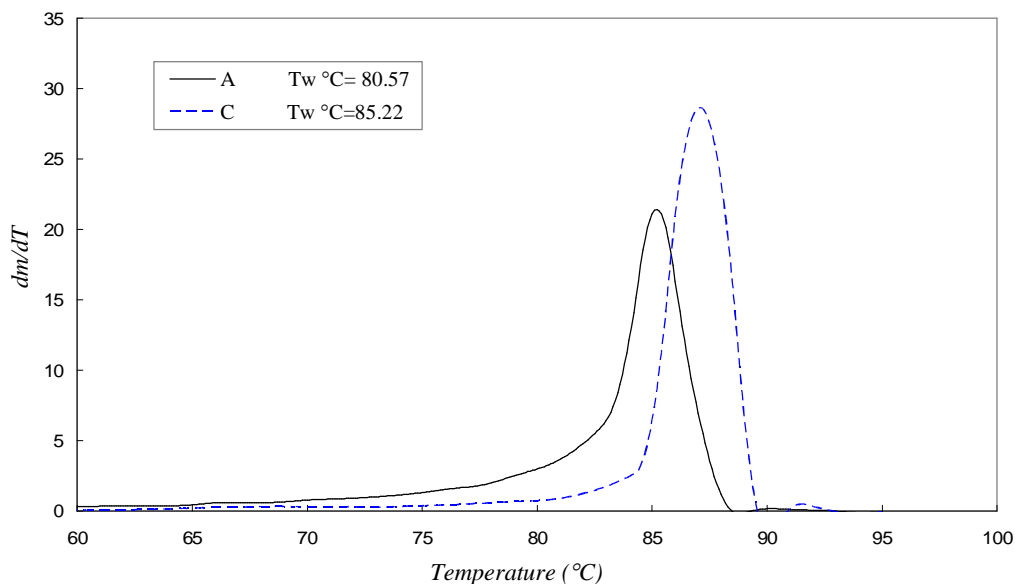
شکل ۳- نمودار زمان شکست در آزمون FNCT بر حسب تنش در دمای ۸۰°C در حضور اتیلن گلیکول

شکل ۴ منحنی‌های جرم مولکولی و توزیع آن را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه A و B از توزیع جرم مولکولی پهن‌تری نسبت به نمونه C برخوردارند. پهن شدن توزیع جرم مولکولی باعث افزایش نسبت زنجیرهای با وزن مولکولی بالا شده و این امر به معنای افزایش تعداد زنجیرهای رابط مؤثر و همچنین میزان گره‌خوردگی نواحی بی‌نظم میان لایه‌های بلوری است. از طرف دیگر، بررسی نتایج DSC دو نمونه نیز حاکی از آنست که نمونه‌های A و B از میزان بلورینگی کمتری نسبت به نمونه C برخوردارند (۶۲٪ نمونه A، ۶۰٪ نمونه B و ۷۲٪ نمونه C). علیرغم اینکه پهن شدن توزیع وزن مولکولی، افزایش بلورینگی را در پلیمرهای نیمه بلوری به همراه دارد، لذا، کاهش آن را در نمونه‌های A و B می‌توان به حضور کومونومر در ساختار مولکولی ارتباط داد. به عبارت دیگر، وجود کومونومر بر زنجیرهای اتیلنی از قابلیت تبلور آنها کاسته و به افزایش زنجیرهای رابط و نواحی بی‌نظم میان لایه‌های بلوری می‌انجامد. از آنجائیکه مهمترین عامل کنترل کننده مقاومت به ترک در نمونه‌های پلی اتیلنی وجود زنجیرهای بلند و ایجاد زنجیرهای رابط مؤثر می‌باشد لذا می‌توان انتظار داشت که نمونه‌های A و B از مقاومت بالاتری نسبت به نمونه C برخوردار باشند.



شکل ۴- منحنی‌های توزیع وزن مولکولی

در شکل ۵ نتایج مربوط به آزمون CRYSTAF نمونه‌های A و C ارائه شده است. این روش امکان تفکیک اجزاء مختلف یک نمونه پلیمری را بر اساس قابلیت تبلور آنها فراهم می‌سازد. از آنجائیکه توزیع کومونومر در ساختار پلیمری به توزیع ضخامت لایه‌های بلوری و در نتیجه توزیع دمای تبلور می‌انجامد لذا، براساس اختلاف در بلورینگی به چگونگی توزیع کومونومر می‌توان دست یافت [۷]. همانطور که نتایج نیز به خوبی نشان می‌دهند بخش اعظمی از پلیمر C در محدوده دمایی بالاتر از  $۸۵^{\circ}\text{C}$  متبلور شده است. در حالیکه در نمونه A بیشترین مقدار تبلور در دماهای زیر  $۸۵^{\circ}\text{C}$  و در محدوده گسترده‌تری به وقوع پیوسته است. مطالعات انجام شده حاکی از آنستکه جزء زنجیرهای پلیمری محلول در دمای بالاتر از  $۸۵^{\circ}\text{C}$  از قابلیت تبلور بالاتری برخوردارند. بنابراین، دارای زنجیرهای کوتاه جانبی کمتری می‌باشند. این مسئله با این واقعیت که نمونه هموپلیمری C از بالاترین مقدار وزنی محلول در دمای بالاتر از  $۸۵^{\circ}\text{C}$  و کمترین میزان مقاومت به ترکزائی تنشی محیطی نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است مطابقت دارد. از طرف دیگر زنجیرهای پلیمری که زیر  $۷۵^{\circ}\text{C}$  محلول می‌باشند به علت وجود مقادیر بالا از زنجیرهای جانبی کوتاه در زنجیر اصلی قادر به تبلور مناسب و تشکیل مولکولهای رابط مؤثر نمی‌باشند. زنجیرهای پلیمری که در محدوده دمایی  $۷۵-۸۵^{\circ}\text{C}$  قرار دارند علاوه بر اینکه از طول کافی جهت شرکت در ساختارهای بلوری برخوردارند، دارای بخشهای زنجیری حاوی شاخه‌های جانبی کوتاه نیز می‌باشند که در بخشهای بی‌نظم باقی می‌مانند. به علت وجود طول کافی در این جزء از ساختار پلیمر، امکان مشارکت یک زنجیر پلیمری در چند لایه بلوری نیز امکانپذیر است. این امر به افزایش میزان زنجیرهای رابط بین نواحی بلوری و همچنین افزایش گره خوردگی‌ها می‌انجامد که نهایتاً مقاومت بالاتر نمونه‌ها را در مقابل رشد ترک به همراه دارد.



شکل ۵- منحنی توزیع کومونومر نمونه‌های A و C به کمک آزمون CRYSTAF

نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده نشان می دهد که افزایش وزن مولکولی سبب افزایش مقاومت به ترکزائی تنش می باشد. نمونه های پلی اتیلن سنگین می شود. کسر وزنی موجود در محدوده دمائی  $85-75^{\circ}\text{C}$  بیشترین نقش را در کنترل رفتار ترکزائی تنش محیطی نمونه ها ایفاء می کنند. به عبارت دیگر، زنجیرهای این جزء علاوه بر اینکه از طول کافی برای شرکت در ساختارهای بلوری برخوردارند دارای بخشهای حاوی شاخه های جانبی کوتاه نیز می باشند که در نواحی بی نظم باقی می ماند. به علت وجود طول کافی در این جزء از ساختار پلیمر، امکان مشارکت یک زنجیر پلیمری در چند لایه بلوری نیز امکانپذیر است. این امر به تشکیل مولکولهای رابط مؤثر می انجامد که باعث افزایش مقاومت به ترکزائی تنش محیطی می شود.

### تشکر و قدردانی

مؤلفین مقاله از مسئولین شرکت بازل (فرانکفورت- آلمان) جهت همکاری در انجام آزمونها کمال تشکر و قدردانی را دارند.

### منابع و مراجع

1. JOAO B. P. Soares, R. F. Abbott and J. D. Kim, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 38, 1267 (2000).
2. M. Aiba and Z. Osawa, Polymer Degradation and Stability, 61, 1(1998).
3. A. Lustiger and R. L. Markham, Polymer, 24, 1647 (1983).
4. J. J. Lear, P. H. Geil, International Journal of Polymeric Materials, 17, 51 (1992).
5. R. A. Bubek, H. M. Baker, Journal of Applied Polymer Science, 21, 2319 (1990).
6. M. Fleissner, Polymer Engineering and Science, 38, 330 (1998).
7. B. Monrabal, J. Blanco, J. Nieto and JOAO B. P. Soares, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 37, 89 (1999).