

## مروری بر روش‌های اندازه‌گیری سریع مقاومت در برابر رشد آهسته ترک پلی اتیلن سنگین

زهرا یعقوبی<sup>۱\*</sup>، کمال افضلی<sup>۲</sup>، عبدالحنان سپاهی<sup>۲</sup>، رضا راشدی<sup>۲</sup>

۱ تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

۲ عسلویه، شرکت پتروشیمی جم، واحد تحقیق و توسعه

### چکیده ...

یکی از بزرگ‌ترین مشکلات انواع مختلف پلی اتیلن در استفاده طولانی مدت آن در کاربردهای مختلف، مقاومت کم آن در برابر ترک خوردگی در اثر تنش‌های محیطی (ESCR) است. روش‌های مختلفی مانند آزمون نوار خمیده به منظور اندازه‌گیری ESCR پلی اتیلن‌ها ارائه شده است. اما این آزمون‌ها علاوه بر طولانی مدت بودن، از دقت و تکرارپذیری مطلوبی برخوردار نیستند. به همین منظور در سال‌های اخیر، دو آزمون سخت‌شونده با کرنش (SHT) و نسبت کشش طبیعی (NDR) برای اندازه‌گیری سریع ESCR معرفی شده است. نتایج آزمون نوار خمیده با مدول سخت‌شونده با کرنش در آزمون SHT رابطه مستقیم و با NDR رابطه معکوس دارد. اثر ریزساختار پلی اتیلن مانند جرم مولکولی، میزان شاخه‌ها و نوع کومونومر بر میزان مقاومت به رشد ترک توسط آزمون‌های SHT و NDR می‌تواند به خوبی ارزیابی شود. البته ارزیابی یکنواختی شبکه زنجیرهای رابط، توسط دو آزمون پنت و خزش شکاف کامل نسبت به آزمون SHT، آسان‌تر است. به دلیل نسبت کشش بیش از ۸ در آزمون SHT، تنها ESCR انواع پلی اتیلن مقاوم در برابر رشد ترک می‌تواند اندازه‌گیری شود.

### واژه‌های کلیدی:

رشد آهسته ترک  
آزمون کشش  
مدول سخت‌شونده با کرنش  
نسبت کشش طبیعی

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

z.yaqubi@aut.ac.ir

## ۱ مقدمه

جرم مولکولی، میزان شاخه‌های کوتاه و نوع کومونومر بر نتایج حاصل از این دو آزمون بررسی می‌شود. در نهایت به محدود مشکلات این آزمون‌ها نیز اشاره می‌شود.

## ۲ آزمون سخت‌شونده با کرنش (SHT) (Strain Hardening Test)

همان‌طور که در مقدمه گفته شد، هرچه زمان آزمون طولانی‌تر شود، مواد بسیار مقاوم به رشد ترک با روش‌های استاندارد موجود به سختی و به دلیل وابستگی به محلول خورنده و هندسه نمونه با تکرارپذیری پایین اندازه‌گیری می‌شوند.

مهم‌ترین عامل مؤثر بر مقاومت ESCR پلیمرهای نیمه‌بلورین وجود زنجیرهای رابط و گره‌خوردگی‌ها در ساختار پلیمر است. روش SHT بر اساس ارتباط بین کشش لیفچه‌ها در نقطه ترک با کشش زنجیرها در ناحیه سخت‌شونده با کرنش در نمودار تنش-کرنش عمل می‌کند. بنابراین شیب منحنی تنش-کرنش در محدوده کرنش معین که با مدول سخت‌شونده با کرنش یا  $\langle Gp \rangle$  شناخته می‌شود؛ معیاری از ESCR خواهد بود [۱۳].

### ۱-۲ روش آزمون و نحوه اندازه‌گیری $\langle Gp \rangle$

مواد، طبق استاندارد ISO 1872 توسط قالب‌گیری فشاری به یک صفحه تبدیل می‌شوند. پس از پرس، نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  حرارت داده شده (anneal)، با شدت  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دمای اتاق سرد می‌شود. سپس نمونه‌های نهایی از صفحات قالب‌گیری شده بریده (پانچ) می‌شوند. سپس نمونه‌ها طبق استاندارد ISO 18488، در دمای  $80^\circ\text{C}$  تحت کشش قرار می‌گیرند. پیش از شروع آزمون نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت دما قرار گرفته تا به تعادل برسند. سرعت آزمون کشش  $20\text{ mm}/\text{min}$  است. درصد کشش توسط دستگاه اکستنسومتر نوری اندازه‌گیری می‌شود.

روابط ریاضی برای محاسبه  $\langle Gp \rangle$  در مقالات متعدد ذکر شده است. بدین صورت که با محاسبه تنش-کرنش واقعی (در محدوده نسبت کشش  $8-12\lambda$ ) و جاگذاری آن در روابط  $\langle Gp \rangle$  های انواع مختلف را می‌توان با یکدیگر مقایسه کرد.

باید توجه داشت که برای HDPE های دو قله‌ای نوع لوله، اندازه‌گیری کرنش در محدوده  $8-12\lambda$  مشکل است. زیرا مقادیر مدول سخت‌شونده با کرنش برای این نوع HDPE بسیار بیش‌تر و میزان کرنش به دست آمده کم‌تر خواهد بود. برای حل این مسأله، مدل ساختاری شبه‌هوکی پیشنهاد می‌شود تا بر داده‌های به دست آمده از  $\langle Gp \rangle$  منطبق شود (معادله ۱):

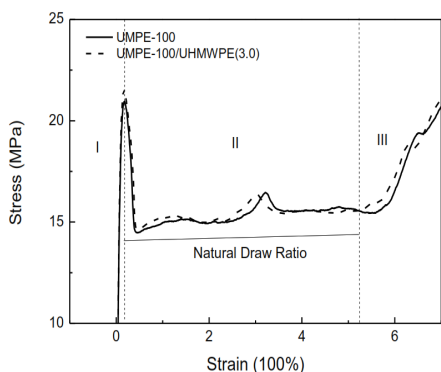
تاکنون روش‌های اندازه‌گیری مختلفی برای ارزیابی ESCR مواد پلیمری تعریف شده است. قدیمی‌ترین و معمول‌ترین آزمون مورد استفاده، آزمون نوار خمیده است. به دلیل محدودیت‌های این آزمون، تعداد دیگری آزمون جایگزین نیز تعریف شده است. این آزمون‌ها شامل آزمون‌های پنت (PENT)، شکاف لوله (NPT) و خزش شکاف کامل (FNCT) است. ضعف این روش‌ها، زمان اجرای طولانی آن‌ها و عدم تکرارپذیری است. به خصوص آن‌که خطاهای زیادی حین تهیه نمونه و فرایند شکاف زدن و کیفیت محلول خورنده ممکن است اتفاق افتد [۵-۱].

بنابراین در این مقاله، دو آزمون بهبودیافته و بسیار سریع‌تر و با کارایی بیش‌تر نسبت به روش‌های پیشین معرفی می‌شود. آزمون سخت‌شونده با کرنش (SHT) و آزمون کشش طبیعی (NDR)، دو آزمونی هستند که با آزمون‌های نوار خمیده، پنت، خزش شکاف کامل و... متناسب بوده، حتی اندازه‌گیری ESCR نمونه‌های بسیار مقاوم به رشد ترک مانند PE-100 را فراهم می‌کند [۷-۵ و ۲].

آزمون SHT بر اساس مفهوم شدت استحکام زنجیرهای رابط و گره‌خوردگی بین لایه‌ها و آزمون NDR بر اساس میزان کشش‌پذیری شبکه اتصالات لایه‌ها تعریف شده است [۸]. در سال‌های اخیر، میزان هم‌سویی نتایج آزمون SHT و NDR با خواص ذاتی ماده مانند ساختار مولکولی، فرایند پلیمر شدن، جرم مولکولی و نوع کومونومر نیز بررسی شده است [۹-۵ و ۱۲]. علاوه بر تعداد و استحکام زنجیرهای رابط و گره‌خوردگی‌ها بر ارزیابی مقاومت به رشد آهسته ترک، نحوه پخش و همگونی زنجیرهای رابط و استحکام شبکه نیز بر نتایج تأثیرگذارند.

سردستی و همکاران، نقشه جامعی را برای ارتباط بین ریزساختار (جرم مولکولی، درصد بلورینگی، چگالی) با ESCR به منظور بهبود خواص پلی‌اتیلن ارائه داده‌اند [۱۰]. دلاری و همکاران [۱۲]، با معرفی دو پارامتر ساختاری آماری شبکه بلوری (PSP3\*) و تعداد بلورها در هر زنجیر پلی‌اتیلن (ANCC) ESCR را به ریزساختار مرتبط ساخته، سازوکارهای متفاوتی برای هوموپلیمرها و کوپلیمرها در آزمون SHT ارائه کردند. گویتی و همکاران [۱۱] مشاهده کردند نسبت تفکیک هم‌دمای گام به گام (SIS) - که وابسته به تعداد زنجیرهای رابط است - با کاهش NDR و افزایش مدول سخت‌شونده با کرنش، افزایش می‌یابد.

بنابراین، در این مقاله ابتدا آزمون‌های SHT و NDR و روش اندازه‌گیری آن‌ها معرفی و سپس به ارتباط نتایج این آزمون‌ها با آزمون‌های روش آهسته پرداخته می‌شود. در ادامه اثر ریزساختار مولکولی انواع مختلف پلی‌اتیلن‌های سنگین مانند



شکل ۱ نواحی نمودار تنش-کرنش برای UMPE-100 و UMPE-100/UHMWPE(3.0) [۱۶].

(Brittle) پدیده رشد آهسته ترک است. سرعت کشش آهسته در زمان طولانی و تحت تنش پایین، منجر به شکست شکننده می‌شود [۱۱].

منحنی تنش-کرنش به دست آمده دارای سه ناحیه است. ناحیه اول (I)، ناحیه با کرنش کم است که در آن اسفروولیت‌ها هنوز در شکل اولیه خود باقی هستند. پس از این ناحیه، ناحیه با کرنش زیاد را خواهیم داشت که شامل دو قسمت است: قسمت گردنی شکل (II) تغییر شکل‌های پلاستیک، تخریب ساختار گویچه‌ها، تکه تکه شدن لایه‌ها و نوآرایی آن‌ها به صورت لیفچه و قسمت سوم (III) که ناحیه سخت‌شونده با کرنش را نشان می‌دهد، ناشی از نوآرایی قطعات بلورین است و مقاومت اتصالات بین لایه‌ها را در برابر بازشدن نشان می‌دهد [۱۶ و ۱۱]. این نواحی در شکل ۱ برای نمونه‌های PE-100 تک‌قله‌ای (UMPE-100) و PE-100 با ۳ درصد وزنی از پلی‌اتیلن فوق سنگین (UMPE-100/UHMWPE(3.0)) رسم شده است [۱۶].

رقابت بین میزان بازدهی شبکه ماکرومولکولی اتصال یافته به وسیله زنجیرهای رابط و مقاومت در برابر بازشدن تا خوردگی زنجیرها طول ناحیه دوم را تعیین می‌کند. بنابراین، پلیمرهایی که مقادیر ESCR بالاتری دارند، زنجیرهای رابط بیش‌تری دارند در نتیجه افزایش زنجیرهای رابط و گره‌خوردگی‌ها میزان کشش‌پذیری را کاهش داده، منجر به طول ناحیه دوم کم‌تر می‌شود. در نتیجه، می‌توان مقادیر کرنش کم در ناحیه دوم را به مقاومت به ESCR بالا نسبت داد. ارزیابی میزان ESCR در دمای محیط در ناحیه دوم که با نسبت کشش طبیعی (NDR) بیان می‌شود، برابر است با میزان کرنش تا شروع ناحیه سخت‌شونده با کرنش بر طول اولیه نمونه که به طور معکوس با مدول  $\langle Gp \rangle$  متناسب است (شکل ۲) [۲۰-۱۸ و ۸].

$$\sigma_e = C + G_p \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (1)$$

بنابراین،  $\langle Gp \rangle$  نیز به طور مستقیم از جاگذاری داده‌های تجربی در معادله ۲ به دست می‌آید که در آن C پارامتر ریاضی مدل ساختاری است که تنش تسلیم را در  $\lambda=0$  به دست می‌دهد. البته C در محاسبات نقشی ندارد، چون در مشتق‌گیری برای محاسبه  $\langle Gp \rangle$  حذف می‌شود و در نتیجه معادله ۲ به دست می‌آید [۱۵ و ۱۴]:

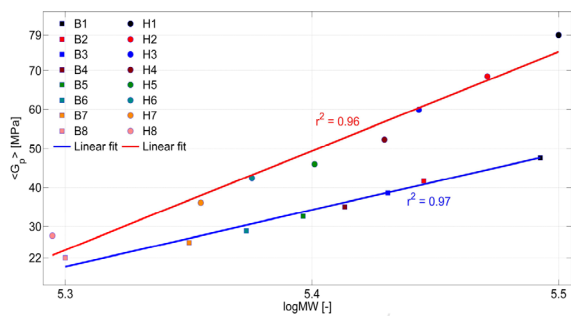
$$\langle Gp \rangle_{8 < \lambda < 12} = 20 \times G_p \quad (2)$$

### ۳ آزمون کشش طبیعی

همان‌طور که گفته شد، در آزمون SHT، مدول سخت‌شونده با کرنش ( $\langle Gp \rangle$ )، نشان‌دهنده میزان آرایش یافتگی زنجیرهای رابط HDPE تحت کشش و در نتیجه مقاومت مکانیکی در برابر ESCR است. این روش هرچند سریع است ولی داده‌های تکرارپذیر به دست می‌دهد، اما نیاز به دستگاه کشش دارای محفظه حرارتی در دمای بالا و مجهز به اکستنسومتر نوری دارد که در اکثر واحدهای صنعتی در دسترس نیست. از طرف دیگر، مقاومت شبکه مولکولی زنجیرهای رابط و در نتیجه مقاومت در برابر ESCR بر اساس داده‌های آزمون تنش-کرنش دستگاه کشش در دمای محیط و بدون نیاز به دانستن مقادیر واقعی تنش-کرنش و وجود محفظه حرارتی آزمون SHT نیز می‌تواند ارزیابی شود [۱۶ و ۱۱].

در این روش مواد طبق استاندارد ISO 1872 در دمای  $180^\circ\text{C}$  و فشار ۲۰۰ بار و شدت خنک‌سازی  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  تحت قالب‌گیری فشاری قرار می‌گیرند. پس از پرس، نمونه‌ها به صورت دمبل شکل تهیه شده و به مدت ۱ ساعت در دمای  $120^\circ\text{C}$  قرار می‌گیرند و سپس با شدت  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دمای اتاق سرد می‌شوند. آنگاه نمونه‌ها با دستگاه کشش تحت سرعت پایین تا نقطه شکست نهایی کشیده می‌شوند [۱۶].

در این روش پیشنهاد می‌شود که سرعت کشش کم‌تر از  $7 \text{ mm}/\text{min}$  باشد [۱۷] پایین بودن سرعت کشش دو علت اصلی دارد: علت اول آن است که در آزمون SHT، نسبت کشش حداقل برابر با ۸ اندازه‌گیری می‌شود که دستیابی به این نسبت کشش در دمای اتاق ممکن نیست. به همین دلیل، سرعت کشش آهسته به ماده این امکان را می‌دهد که در مقادیر کرنش بالاتری کشیده شود. علت دوم به دلیل ماهیت شکست شکننده



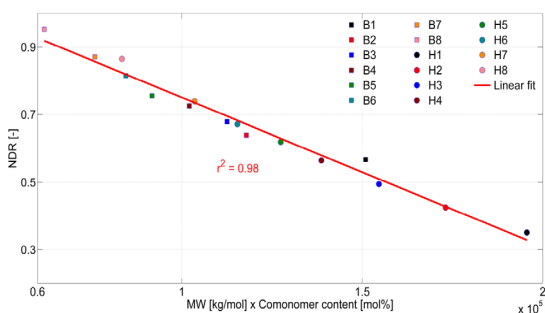
شکل ۴ مدول سخت‌شونده با کرنش بر حسب جرم مولکولی [۲۲].

کرنش با روش SHT برای اکثر رزین‌های PE100 و PE100RC مقدار برای کومونومر ۱-بوتن برابر با ۵۳ MPa و برای کومونومر ۱-هگزن برابر با ۵۹ MPa است [۵].

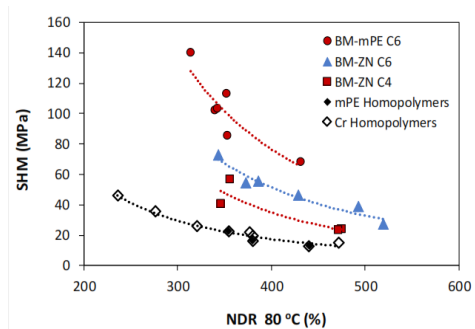
اگر هدف دستیابی به مقادیر  $\langle G_p \rangle$  بیش از ۶۰ MPa باشد، بایستی از میزان کومونومر ۱-بوتن بیش‌تری در رزین استفاده کرد. اما از طرف دیگر، افزایش بیش از اندازه میزان کومونومر خواص دیگر (مانند چگالی، بلورینگی و فشار هیدرو استاتیک) را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۱ و ۲۲].

در شکل ۴ مشاهده می‌شود که شیب مدول سخت‌شونده با کرنش بر حسب جرم مولکولی برای نمونه‌های دارای کومونومر ۱-بوتن و ۱-هگزن متفاوت است.

به همین دلیل، به منظور بررسی اثر هم‌زمان جرم مولکولی و میزان کومونومر، با ضرب مقادیر جرم مولکولی در میزان کومونومر، وابستگی نوع کومونومر با  $\langle G_p \rangle$  و NDR بررسی می‌شود. در شکل ۵ و ۶ مشاهده می‌شود که نمونه‌های با کومونومر متفاوت دیگر دو شیب متفاوت نداشته، تنها یک منحنی مشاهده می‌شود. بنابراین، می‌توان میزان ESCR را برای نمونه‌های با جرم مولکولی و میزان کومونومر متفاوت بدون در نظر گرفتن نوع کومونومر تخمین زد.



شکل ۵ مدول سخت‌شونده با کرنش بر حسب جرم مولکولی در میزان کومونومر [۲۲].



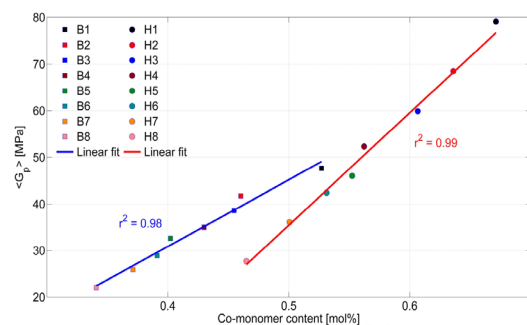
شکل ۶ نمودار مدول سخت‌شونده با کرنش (SHM) بر حسب NDR برای نمونه‌های با جرم مولکولی مختلف [۱۲].

#### ۴ بررسی اثر پارامترهای ساختاری بر SHT و NDR

در منابع متعددی به اثر جرم مولکولی پلی‌اتیلن و توزیع وزنی آن، بلورینگی، نوع کومونومر، زنجیرهای رابط و چگالی گره خوردگی بر رشد آهسته ترک اشاره شده است [۵، ۹، ۱۰، ۱۲، ۲۱، ۲۲].

ESCR با افزایش میزان شاخه‌های کوتاه (SCB) در پلی‌اتیلن افزایش می‌یابد. اما شدت این افزایش برای پلی‌اتیلن‌های با جرم مولکولی متفاوت، تغییر می‌کند. میزان ESCR پلی‌اتیلن‌های با جرم مولکولی کم، حتی در بالاترین میزان شاخه‌های کوتاه (۲۳ / ۱۰۰۰ اتم کربن) برابر با ۶۵۰ ساعت است. اما میزان ESCR پلی‌اتیلن‌های با جرم مولکولی زیاد با میزان شاخه‌های کوتاه کم (۶ / ۱۰۰۰ اتم کربن)، بیش از ۱۰۰۰ ساعت است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که شاخه‌های کوتاه و جرم مولکولی در بهبود ESCR اثر هم‌افزایی دارند [۱۰].

شیب مدول سخت‌شونده با کرنش ( $\langle G_p \rangle$ ) نیز به طور محسوسی با نوع کومونومر تغییر می‌کند؛ به طوری که شیب مدول سخت‌شونده با کرنش بر حسب میزان کومونومر برای پلی‌اتیلن با کومونومر ۱-هگزن از کومونومر ۱-بوتن بیش‌تر است [۵، ۲۱، ۲۲]. (شکل ۳). میزان متوسط مدول سخت‌شونده با



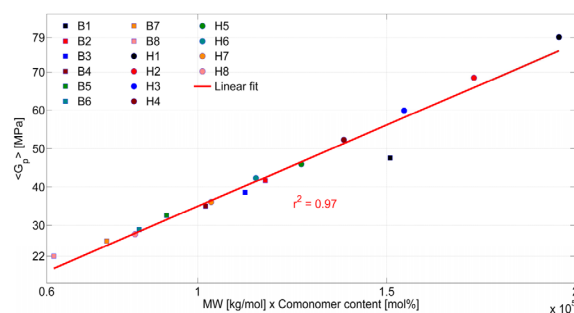
شکل ۳ مدول سخت‌شونده با کرنش بر حسب میزان کومونومر [۲۲].

مقادیر  $\langle G_p \rangle$  تقریباً مشابهی بودند. آن‌ها با هدف بررسی اثر ریزساختار بر رشد آهسته ترک، درصد بلورینگی پلی اتیلن‌ها را نیز اندازه‌گیری و مشاهده کردند که دو نوع پلی اتیلن مذکور دارای درصد بلورینگی متفاوت هستند. آن‌ها پیشنهاد دادند که به منظور ارزیابی دقیق‌تر رشد آهسته ترک،  $\langle G_p \rangle$  و درصد بلورینگی به طور هم زمان بررسی شود.

## مزایا و معیاب آزمون‌های اندازه‌گیری سریع مقاومت در برابر رشد آهسته ترک

به طور خلاصه مزایای آزمون SHT و NDR، زمان بسیار کوتاه‌تر نسبت به آزمون‌های دیگر، تکرارپذیری، میزان مصرف ماده کم‌تر، در دسترس بودن تجهیزات در آزمون NDR و عدم هم‌سویی با خواص ذاتی ماده مانند ساختار مولکولی، فرایند پلیمرشدن و جرم مولکولی است. از طرف دیگر، تعدادی از منابع اشاره کرده‌اند که نتایج آزمون SHT وابسته به نوع کومونومر پلی اتیلن است؛ به طوری که پلی اتیلن با میزان مدول سخت‌شونده با کرنش بیش‌تر، مقدار خزش شکاف کامل کم‌تری نشان می‌دهد [۵،۲۲،۲۵].

دامینگر و همکاران [۵]، تعدادی از نمونه‌های پلی اتیلن سنگین تک‌قله‌ای (کومونومر ۱-هگزن) و دو قله‌ای (کومونومر ۱-بوتن) را تحت آزمایش پنت، خزش شکاف کامل و SHT قرار دادند. شکل ۷ نشان می‌دهد که نتایج آزمون‌های پنت و خزش شکاف کامل با SHT متناسب است. در مقادیر  $\langle G_p \rangle$  و مقاومت به رشد آهسته ترک کم، مقادیر آزمون‌های پنت و خزش شکاف کامل برای دو نوع کومونومر به یکدیگر نزدیک هستند، اما با افزایش  $\langle G_p \rangle$ ، شیب دو نمودار از یکدیگر انحراف بیش‌تری پیدا می‌کنند. نتایج آزمون TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) و CCD (Chemical Composition) Distribution نشان می‌دهد که شاخه‌های متیل کومونومر ۱-بوتن می‌توانند به صورت جزئی در ساختار بلورین وارد



شکل ۶ مدول سخت‌شونده با کرنش بر حسب جرم مولکولی در میزان کومونومر [۲۲].

در تحقیق دیگری [۲۳]، تعدادی از گریدهای لوله و قالب‌گیری چرخشی LLDPE و HDPE با مقادیر ESCR بین ۸ تا ۱۰۰۰ مورد مطالعه قرار گرفتند. از آن‌جا که آزمون SHT به اندازه کافی حساس به تغییرات Mw و SCB نیست؛ این تحقیق پیشنهاد داده است که از فاکتوری همراه با پارامتر سخت‌شونده با کرنش (Strain Hardening) استفاده شود تا تغییرات جرم مولکولی و شاخه‌ها در نظر گرفته شود. این فاکتور بی‌بعد که «متوسط وزنی تعداد شاخه‌ها یا  $m$ » نامیده می‌شود، با اندازه‌گیری مستقیم جرم مولکولی، SCB (تعداد شاخه‌ها در هر ۱۰۰۰ اتم کربن) و وزن مولکولی مونومر (Mm) اندازه‌گیری می‌شود (معادله ۳).

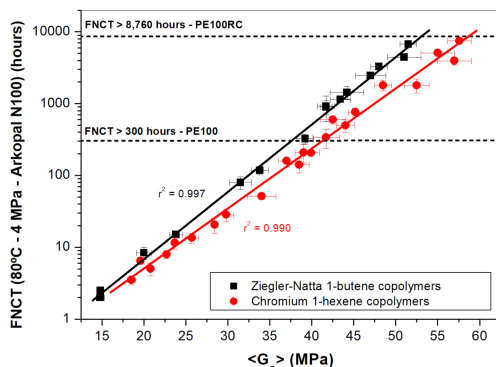
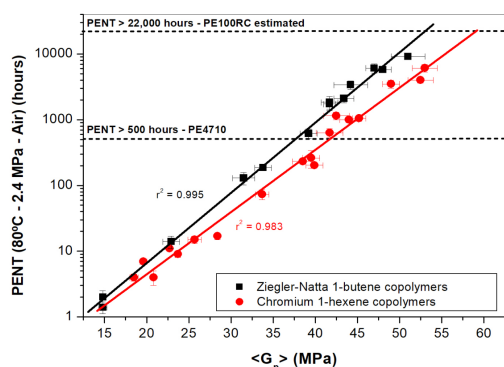
$$m = (SCB \times Mw) / Mm \quad (3)$$

در پارامتر سخت‌شونده با کرنش ضرب شده و سخت‌شونده با کرنش تصحیح شده یا  $cHS$  (corrected H) را به دست می‌دهد. مقادیر ESCR به دست آمده برای HS و  $cHS$  در جدول ۱ آمده است [۲۴].

و ننگ و همکاران [۲۴] مدول سخت‌شونده با کرنش را برای ۵ نوع پلی اتیلن مختلف بررسی کردند که دو نوع پلی اتیلن دارای

جدول ۱ نتایج آزمون‌های مختلف بر روی میزان رشد آهسته ترک گریدهای پلی اتیلن [۲۳].

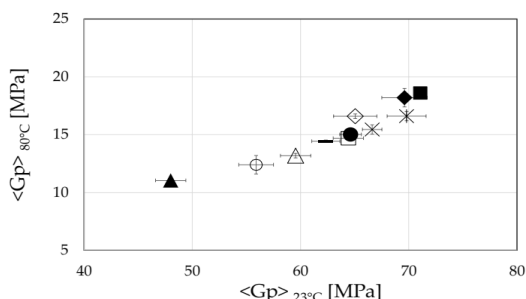
| گرید PE | ESCR (hr) | HS (N/mm) | cHS (N/mm) |
|---------|-----------|-----------|------------|
| LLDPE 1 | 60        | 0.249     | 2.68       |
| LLDPE 2 | 150       | 0.336     | 7.38       |
| LLDPE 3 | 190       | 0.269     | 9.53       |
| LLDPE 4 | 650       | 0.300     | 18.3       |
| HDPE 1  | 8         | 0.214     | 0.95       |
| HDPE 2  | 50        | 0.352     | 1.34       |
| HDPE 3  | 1000      | 0.536     | 29.20      |
| HDPE 4  | 1000      | 0.550     | 73.11      |



شکل ۷ آزمون پنت (تصویر سمت راست) و خزش شکاف کامل (تصویر سمت چپ) بر حسب  $\langle G_p \rangle$  برای دو کومونومر [۵].

آزمایش قرار داده، مقادیر ESCR، سفتی-سختی (Hardening) (Stiffness) (در دمای اتاق) و NDR را برای پلی‌الفین‌های مختلف محاسبه کردند. رزین‌های PE 1-3 نوع قالب‌گیری بادی و رزین‌های PE 4-6 نوع تزریقی هستند. PE 8 از نوع لوله PE 80 است، در حالی که PE 7-10 از نوع لوله PE-100 هستند. خواص این رزین‌ها در جدول ۲ آمده است [۲۷، ۲۸]. در این تحقیق اشاره شده است که تعدادی از نمونه‌ها نمی‌توانند با آزمون SHT اندازه‌گیری شوند. برای مثال، PE 5 و PE 6 شکننده هستند و قبل از درصد کشش نهایی می‌شکنند. PE 2 و PE 3 حتی در بالاترین میزان کشش دستگاه، سخت‌شوندگی با کرنش نشان نمی‌دهند. در جدول ۳، نتایج آزمون SHT و NDR برای نمونه‌های قابل اندازه‌گیری مانند PE 8 (گرید PE 80) و PE 7، PE 9 و PE 10 (گریدهای PE 100) آمده است.

در شکل ۹ نتایج آزمون NDR برحسب ESCR (آزمون نوار خمیده) رسم شده است. اما با مقایسه منحنی NDR نسبت به منحنی سفتی-سختی (شکل ۱۰) مشاهده می‌شود که پراکندگی داده‌ها در منحنی NDR بیش‌تر است. علت این امر را می‌توان



شکل ۸ نمودار  $\langle G_p \rangle$  در دمای  $80^\circ\text{C}$  با سرعت  $20\text{ mm/min}$  بر حسب  $\langle G_p \rangle$  در دمای اتاق با سرعت  $0.5\text{ mm/min}$  برای نمونه‌های پلی‌اتیلن سنگین [۱۱].

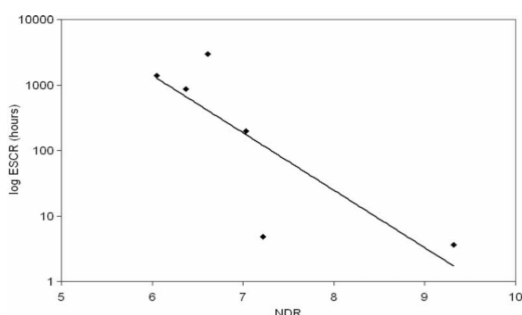
شده، هم‌بلورینگی (co-crystallization) تشکیل دهند. در حالی که شاخه‌های بوتیل کومونومر ۱-هگزن نمی‌توانند در نواحی بلورین قرار گیرند. امکان وقوع بیش‌تر هم‌بلورینگی برای رزین حاوی کومونومر ۱-بوتن نسبت به ۱-هگزن منجر به تشکیل شبکه مولکولی زنجیرهای رابط-بلور یکنواخت‌تر خواهد شد. در نتیجه نتایج مقاومت به رشد ترک آزمون‌های پنت و خزش شکاف کامل نیز در این رزین‌ها افزایش بیش‌تری خواهد یافت. در آزمون SHT نیز نتایج وابسته به زنجیرهای رابط و گره خوردگی‌ها هستند، اما این آزمون به دلیل تغییر شکل کم ماده حین آزمون به نحوه و نوع پخش این زنجیرها در ماده حساسیت ندارد. در واقع، مدول سخت‌شونده با کرنش از ناحیه سخت‌شونده با کرنش منحنی تنش-کرنش به دست می‌آید که در این ناحیه نمونه به شدت کشش یافته و آرایش پیدا کرده است. بنابراین، اثر تعداد زنجیرهای رابط و گره خوردگی‌هایی که نشان‌دهنده مقاومت به رشد ترک هستند، نسبت به اثر یکنواختی میزان پخش شبکه زنجیرهای رابط که با آزمون‌های پنت و خزش شکاف کامل اندازه‌گیری می‌شوند، بیش‌تر است. کومونومر ۱-هگزن نیز نسبت به کومونومر ۱-بوتن گره خوردگی‌ها و زنجیرهای رابط بیش‌تری ایجاد می‌کند [۵، ۲۶]. به عبارت دیگر، اثر میزان گره خوردگی‌ها در آزمون SHT نسبت به آزمون پنت یا خزش شکاف کامل بسیار بیش‌تر است. بنابراین، علت تفاوت شیب منحنی رزین‌های حاوی کومونومر متفاوت در شکل ۷ ناشی از هر دو اثر است.

یکی دیگر از معایب آزمون SHT نیاز آن به محفظه حرارتی و اکستنسومتر نوری است. بنابراین، محققان تلاش کرده‌اند تا ارتباط بین داده‌های آزمون کشش در دمای محیط با آزمون SHT را برقرار سازند [۱۱]. شکل ۸ ارتباط  $\langle G_p \rangle$  به دست آمده در دمای اتاق با  $\langle G_p \rangle$  در دمای  $80^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. چنگ و همکاران [۲۷]، خواص ده نوع نوع صنعتی PE را مورد

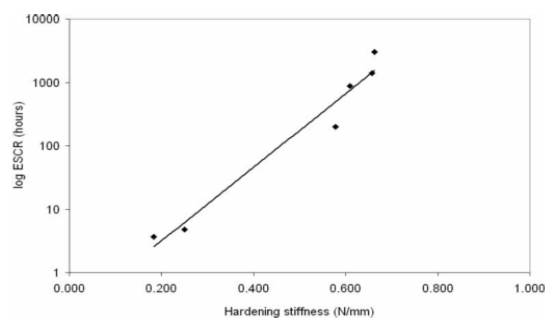


جدول ۲ خواص رزین‌های مختلف [۲۷].

| Resin | Density | Mn (kg/mol) | Mw (kg/mol) | Mz (kg/mol) | PDI Mw/Mn | Percent crystallinity (%) | SCB (/1000C) |
|-------|---------|-------------|-------------|-------------|-----------|---------------------------|--------------|
| PE1   | 0.95    | 16.3        | 127.5       | 814.0       | 7.8       | 55                        | 2.8          |
| PE2   | 0.96    | 15.7        | 118.5       | 837.1       | 7.6       | 59                        | 1.1          |
| PE3   | 0.96    | 17.9        | 140.1       | 889.8       | 7.8       | 58                        | 0.9          |
| PE4   | 0.95    | 19.7        | 79.4        | 239.3       | 4.0       | 55                        | 3.8          |
| PE5   | 0.95    | 11.4        | 49.7        | 157.8       | 4.4       | 54                        | 7.0          |
| PE6   | 0.95    | 14.0        | 62.0        | 195.0       | 4.4       | 57                        | 4.7          |
| PE7   | 0.95    | 11.8        | 222.8       | 1593.5      | 18.9      | 53                        | 4.3          |
| PE8   | 0.96    | 14.0        | 202.1       | 1398.4      | 14.4      | 56                        | 4.5          |
| PE9   | 0.96    | 10.4        | 217.9       | 1244.2      | 20.9      | 62                        | 7.0          |
| PE10  | 0.96    | 5.9         | 315.4       | 2129.3      | 53.3      | 51                        | 11.8         |



شکل ۹ ارتباط بین ESCR و NDR با شدت کشش ۰/۵ mm/min [۲۷].



شکل ۱۰ ارتباط بین ESCR و سفتی-سختی با شدت کشش ۲۰ mm/min (در دمای اتاق) [۲۷].

سختی عدم یکنواختی کشش در ناحیه گردنی است [۲۷].

## ۶ نتیجه‌گیری

در این مقاله، ابتدا روش‌های اندازه‌گیری سریع آزمون‌های اندازه‌گیری ESCR در مقایسه با روش‌های آهسته و شرایط نمونه‌سازی آن‌ها توضیح داده شده است. آزمون‌های SHT و NDR آزمون‌های سریع و بهبود یافته‌ای هستند که در مقایسه با آزمون‌های آهسته نوار خمیده، پنت و خزش شکاف کامل زمان بسیار کوتاه‌تر و تکرارپذیری بالاتری نشان می‌دهند. همچنین،

به افت و خیز نمودارهای نیرو بر حسب جابه‌جایی در ناحیه گردنی شکل ارتباط داد که به دلیل عدم یکنواخت کشیده شدن در این ناحیه است (شکل ۱۱). به خصوص آن که در ابتدای ناحیه سخت‌شونده با کرنش افت و خیز زیاد است و تعیین ابتدای این ناحیه به آسانی ممکن نیست. با این حال، پس از ناحیه سخت‌شونده با کرنش که نمونه‌ها به حد نهایت خود کشیده می‌شوند-کشش یکنواخت بوده و منحنی نیرو-جابه‌جایی پایدار می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که علت پراکندگی نسبی داده‌های NDR نسبت به پارامتر سفتی-

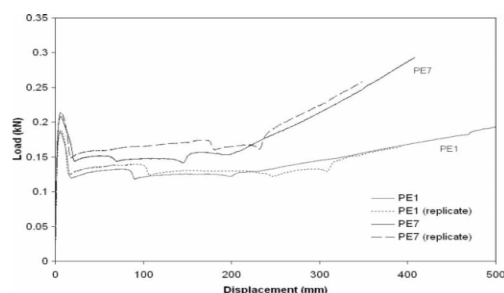
جدول ۳ داده‌های ESCR و NDR برای رزین‌های مختلف [۲۷].

|      | Strain rate - 0.5 mm/min   |                                |     | Strain rate - 7 mm/min     |                                |      |          |
|------|----------------------------|--------------------------------|-----|----------------------------|--------------------------------|------|----------|
|      | Hardening stiffness (N/mm) | Coefficient of variation of HS | NDR | Hardening stiffness (N/mm) | Coefficient of variation of HS | NDR  | ESCR (h) |
| PE4  | 0.183                      | 0.08                           | 9.3 | 0.287                      | 0.13                           | 10.5 | 3.6      |
| PE1  | 0.250                      | 0.08                           | 7.2 | 0.527                      | 0.003                          | 8.6  | 4.8      |
| PE8  | 0.578                      | 0.02                           | 7.0 | 0.730                      | 0.11                           | 6.3  | 198      |
| PE9  | 0.609                      | N/A                            | 6.4 | 0.895                      | 0.03                           | 7.1  | 872      |
| PE7  | 0.657                      | N/A                            | 6.1 | 0.940                      | 0.02                           | 7.1  | 1396     |
| PE10 | 0.663                      | 0.02                           | 6.6 | 1.008                      | 0.01                           | 6.9  | >3000    |

مولکولی، میان شاخه‌ها و نوع کومونومر نیز بر نتایج حاصل از آزمون SHT و NDR بررسی شده است. اثر میزان گره خوردگی‌ها نسبت به میزان یکنواختی پخش زنجیرهای رابط و استحکام شبکه زنجیرهای رابط-لایه‌ها در آزمون SHT نسبت به آزمون پنت یا خزش شکاف کامل بسیار بیش تر است. کومونومرهای متفاوت مانند ۱-بوتن و ۱-هگزن نیز بر روی داده‌های حاصل از آزمون SHT و NDR اثر متفاوتی نشان می‌دهند.

همچنین، به دلیل اثر هم‌افزایی شاخه‌های کوتاه و جرم مولکولی در بهبود ESCR، با ضرب مقادیر جرم مولکولی در میزان کومونومر، می‌توان وابستگی نوع کومونومر با  $\langle G_p \rangle$  و NDR را بررسی کرد.

در انتها باید اشاره کرد که آزمون SHT بیش تر برای اندازه‌گیری نمونه‌های بسیار مقاوم در برابر رشد آهسته ترک مناسب است و در صورت نبود تجهیزات مانند محفظه حرارتی می‌تواند در دمای اتاق اندازه‌گیری شود. همچنین، داده‌های آزمون SHT در مقایسه با آزمون NDR پراکندگی کم‌تری نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ آزمون کشش با شدت کشش  $0.5/27$  [۲۷].

میزان مصرف ماده آن‌ها در نمونه‌سازی کم‌تر است. آزمون SHT در دمای  $80^\circ\text{C}$  و با داشتن مقادیر تنش-کرنش واقعی و روش NDR در دمای اتاق و با استفاده از آزمون معمول کشش و بدون نیاز به تجهیزات خاصی انجام می‌شود. نتایج آزمون ESCR (نوار خمیده) با SHT رابطه مستقیم و با NDR رابطه معکوس دارد. با توجه به اثر ریزساختار بر رشد آهسته ترک، اثر جرم



## مراجع

- Hurley B.R.A., Ouzts A., Fischer J., and Gomes T., Effects of Private and Public Label Packaging on Consumer Purchase Patterns, *Packag. Technol. Sci.*, 29, 399-412, **2013**.
- Deveci S., and Fang D., Correlation of Molecular Parameters, Strain Hardening Modulus and Cyclic Fatigue Test Performances of Polyethylene Materials for Pressure Pipe Applications, *Polym. Test.*, 62, 246-253, **2017**.
- Kratochvilla T.R.U., Muschik H., and Dragaun H., Experiences with Modified Test Conditions for Notch Pipe Testing, *Polym. Test.*, 27, 158-160, **2008**.
- Fleissner M., Experience with a Full Notch Creep Test in Determining the Stress Crack Performance of Polyethylenes, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 330-340, **1998**.
- Domínguez C., Robledo N., Paredes B., and García-muñoz R.A., Strain Hardening Test on the Limits of Slow Crack Growth Evaluation in High Resistance Polyethylene Resins: Effect of Comonomer Type, *Polym. Test.*, 106155, **2019**.
- Nezbedova E., Pinter G., Frank A., Hutar P., Poduška J., and Hodan J., Accelerated Tests for Lifetime Prediction of PE-HD Pipe Grades, *Macromol. Symp.* 373, 1600096, **2017**.
- Robledo N., Domínguez C., and García-Muñoz R.A., Alternative Accelerated and Short-Term Methods for Evaluating Slow Crack Growth in Polyethylene Resins with High Crack Resistance, *Polym. Test.* 62, 366-372, **2017**.
- Deslauriers P.J., Lamborn M.J., and Fodor J.S., Correlating Polyethylene Microstructure to Stress Cracking: Correlations to Post Yield Tensile Tests, *Polymer*, **2018**.
- Deveci S., Kaliappan S.K., Fawaz J., and Gadgoli U., Sensitivity of Strain Hardening Modulus To Molecular Structure of Polyethylene 1-9, **2018**.
- Sardashti P., Stewart K.M.E., Polak M., Tzoganakis C., and Penlidis A., Operational Maps between Molecular Properties and Environmental Stress Cracking Resistance, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47006, 1-10, **2018**.
- Gobetti A., and Ramorino G., Application of Short-Term Methods to Estimate the Environmental Stress Cracking Resistance of Recycled HDPE, *J. Polym. Res.*, 27, 332-353, **2020**.
- Deslauriers P.J., Lamborn M.J., and Fodor J.S., Correlating Polyethylene Microstructure to Stress Cracking ;Correlations to Post Yield Tensile Tests, *Polymer*, 153, 422-429, **2018**.
- Van Der Stok E.J.W., Testing Parameters Influencing the Strain Hardening Modulus Design of Experiments, *Proc 19 Th Plast. Pipes.Conf., PPXIX*, 1-10, **2018**.
- Van Beek R. D. D.J.M., Strain Hardening: An Elegant and Fast Method to Predict the Slow Crack Growth Behavior of HDPE Pipe Materials, in *EUROTEC® 2011 - Society of Plastics Engineers*, 128, **2011**.
- ISO 18488:2015 - Polyethylene (PE) Materials for Piping Systems - Determination of Strain Hardening Modulus in Relation to Slow Crack Growth - Test Method. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/62592.html>. [Accessed: 17-Oct-2018].
- He X., Wang Y., Wang Q., Tang Y., and Liu B., Effects of Addition of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene on Tie-Molecule and Crystallization Behavior of Unimodal PE-100 Pipe Materials, *J. Macromol. Sci. Part B*, 2348, **2017**.
- Zhang C., Zhao B., Ding L., Zhang D., and Yang F., Influence of Comonomer Distribution on Crystallization Kinetics and Performance of Polyethylene of Raised Temperature Resistance, *Polym. Int.*, 68, 1748-1758, **2019**.
- Fodor J. S., Deslauriers P. J., Lamborn M. J., and Hamim S. U., Further Investigation of the Relationship between Polymer Structure and HDPE Post Yield Properties, *Polymer*, 180, 121730, **2019**.
- Taylor P., Cheng J. J., Polak M. A., and Penlidis A., A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, 37-41, **2014**.
- Sukhadia A. M., Assessing the Slow Crack Growth Resistance of Polyethylene Resins and Pipe Service, *Chevron Phillips Chem. Co.*, Madrid, Spain, **2010**.
- Suleyman Deveci S. K. K., Fawaz J., Gadgoli U., Sensitivity of Strain Hardening Modulus To, in *Proceedings of 19th International Plastic Pipes Conference , Las Vegas, NV, USA*, **2018**.
- Deveci S., Kaliappan S. K., Fawaz J., Gadgoli U., and Das B., Sensitivity of Post Yield Axial Deformation Properties of High-Density Ethylene/ $\alpha$ -olefin Copolymers in Relation to Molecular Structure and Slow Crack Growth Resistance, *Polym. Test.*, 72, 285-297, **2018**.
- Sardashti P., Tzoganakis C., Polak M. A., and Penlidis A., Improvement of Hardening Stiffness Test as an Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance of Polyethylene, *J. Macromol. Sci. Part A*, 49, 689-698, **2012**.
- Wang Z., Zhai W., Yang B., Xin M., Li M., and Yin X.

- B., Polyethylene Resins Slow Crack Growth Testing Based on Strain Hardening Modulus and Crystallinity, in *Proceedings - 2020 3rd International Conference on Electron Device and Mechanical Engineering, ICEDME*, 50, 569–572, **2020**.
25. Dominguez R.A.G.C., Perez A., Robledo N., Gonzalez C., Paredes B., Evaluation and Comparison of Standard and Accelerated Slow Crack Growth Determination Methodologies: Effect of the Comonomer Type influence, in *Plastic Pipes XIX Las Vegas, Nevada*, **2018**.
26. Fawaz J., Deveci S., and Mittal V., Molecular and Morphological Studies to Understand Slow Crack Growth (SCG) of Polyethylene, *Colloid Polym. Sci.*, 294, 1269–1280, **2016**.
27. Cheng J.J., Polak M.A., and Penlidis A., A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance, *J. Macromol. Sci. Part A*, 45, 599–611, **2008**.
28. Cheng J.J., Polak M.A., and Penlidis A., Influence of Micromolecular Structure on Environmental Stress Cracking Resistance of High Density Polyethylene, *Tunn. Undergr. Sp. Technol.*, 26, 582–593, **2011**.