



## بررسی الزامات و تعیین طول عمر پلی پروپیلن رندوم کوپلیمر با کریستال های اصلاح شده (PP-RCT)

آسیه عطاردی کاشانی\*

استادیار، شیمی آلی، مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی، تهران

\* تهران، صندوق پستی ۱۳۱۴۵۱۶۹۶، [a.otaredi@yahoo.com](mailto:a.otaredi@yahoo.com)

### چکیده

در این طرح، گرانول پلی پروپیلن رندوم کوپلیمر با اصلاح کریستالیتی برای گرید لوله و اتصالات انتقال آب تحت فشار توسط شرکت پتروشیمی نوید زر شیمی طراحی و تولید شد. ضمن بررسی طیف‌های الگوهای پراش تابش X با زاویه باز و DSC، میزان MFR و استحکام ضربه چارپی آن‌ها تعیین گردید و با مقادیر پلی پروپیلن رندوم کوپلیمر مقایسه گردید. جهت بررسی طول عمر، مقرر گردید تا استحکام خزشی این گرانول در شکل لوله بررسی شود. بنابراین، این گرانول‌ها توسط شرکت‌های تولیدکننده لوله و اتصال به لوله‌های تک لایه با قطر خارجی ۲۰ و ۲۵ میلیمتر با سری ضخامتی ۲/۵ و اتصالات مربوط تبدیل شدند. سپس این لوله‌ها مطابق استاندارد ISO 9080 و در دماهای مختلف تحت تنش هوب قرار گرفتند و نقاط زمانی شکست آنها در این شرایط ثبت گردید. نمونه‌هایی که در شرایط آزمون دچار شکست نشدند، تا ۵۰۰۰ ساعت تحت فشار داخلی هیدرواستاتیک باقی ماندند. در نهایت، نقاط شکست لوله‌های تولیدی با این مواد ثبت و منحنی لگاریتمی تنش هوب بر حسب زمان شکست رسم و معادله خط ایزوترمال آن به دست آمد. اکثر نقاط شکست بالای نمودارهای منحنی مرجع استاندارد مواد PP-RCT قرار گرفتند و این بدان معنی است که این مواد قابلیت استفاده در دما و فشار کاری مطابق استانداردها هستند. به علاوه، آزمون‌های تکمیلی جهت بررسی نقطه جوش لوله و اتصال شامل آزمون‌های چرخه دمایی و چرخه فشاری بر روی مجموعه لوله و اتصالات انجام شد و مجموعه‌های لوله و اتصال دچار نشستی و نقص نشدند.

### کلیدواژگان

پلی پروپیلن رندوم کوپلیمر با اصلاح کریستالیتی، استحکام طولانی مدت، منحنی مرجع.

## Investigation of Requirements and Lifetime Determination of Polypropylene Random Crystalline Temperature (PP-RCT)

Asieh Otaredi-Kashani\*

Department of Mechanical Engineering, Road, Housing, and Urban Development Research Center, Tehran, Iran

\* P.O. Box 131451696, Tehran, Iran, [a.otaredi@yahoo.com](mailto:a.otaredi@yahoo.com)

### Abstract

In this paper, polypropylene random copolymer with modified crystallinity for grade of pressurized water transfer pipes and fittings was designed and produced by Navid Zar Shimi Petrochemical Company. While examining the spectra of wide-angle X-ray diffraction patterns and DSC, the amount of MFR and their impact strength were determined and compared with the values of polypropylene random copolymer. In order to investigate the service life, it was established to check the creep strength of this granule in the form of the pipe, so these granules were converted into single-layer pipes with external diameters of 20 and 25 mm with a thickness series of 2.5 and related fittings by pipe and connection companies. Then, these pipes were subjected to hoop stresses according to ISO 9080 and at different temperatures, and their failure points were recorded in these conditions. The samples that did not fail under the test conditions, remained under hydrostatic internal pressure for up to 5,000 hours. Finally, the failure points were recorded and the logarithmic curve of hoop stress to failure time has been drawn and its isothermal line equation gotten. Most failure points were located above the standard reference curve materials of PP-RCT, which means that these materials can be used in working temperature and pressure according to standards. In addition, additional tests were performed to investigate the joints of the pipe and the fittings, including temperature cycle and pressure cycle tests, on the pipe and fittings assemblies. The pipe and fitting assemblies haven't shown leakage or malfunction.

### Keywords

Polypropylene Random Copolymer with Modified Crystallinity, Long-Term Strength, Reference Curve.

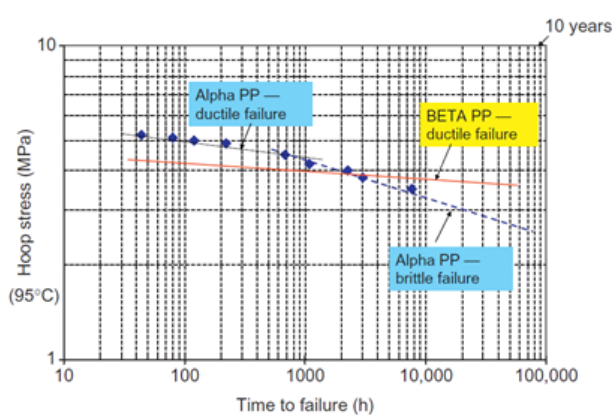
### ۱- مقدمه

گرمایش و سرمایه‌گذاری است. در خصوص لوله و اتصالات پلیمری، طول عمر آنها تحت سه عامل دما، زمان و فشار سیال داخل آنها می‌باشد. بنابراین، استحکام لوله‌های پلیمری با گذشت زمان کاهش می‌یابد و منحنی‌های طول عمر آنها

یکی از مهمترین عوامل مرتبط با عمر ساختمان، تأسیسات داخلی آن، شامل: سیستم‌های لوله‌کشی توزیع آب سرد و گرم بهداشتی و سیستم لوله‌کشی

## ۲- روش کار

اساساً قابلیت پلی پروپیلن برای کریستالی شدن به ساختار فضایی زنجیره‌های پلیمر بستگی دارد. پلی پروپیلن با استفاده از کاتالیست‌های خاص که افزایش مونومر پروپیلن را به زنجیره‌های در حال رشد هدایت می‌کنند، تولید می‌شوند. این کاتالیست‌ها که معمولاً بر پایه فلزات واسطه و در دو نوع زیگلر ناتا و متالوسن هستند، باعث افزودن سر به دم مونومر پروپیلن به هم می‌شوند. اگر در زنجیره PP همه گروه‌های متیل در یک سمت زنجیر قرار بگیرند، ساختار حاصل ایزوتاکتیک نامیده می‌شود. پلی پروپیلن تجاری هرگز به صورت ۱۰۰ درصد ایزوتاکتیک نیست و همواره دارای بی‌نظمی‌های فضایی اندکی در ساختار پلیمری است. در شکل‌دهی PP از حالت مذاب به جامد، هرچه میزان آرایش فضایی ایزوتاکتیک (زنجیره‌های پلیمری منظمتر) بیشتر باشد، کریستالیتی بیشتری حاصل می‌شود. حضور کو-مونومرهای مورد استفاده در فرایند پلیمریزاسیون عامل دیگری است که بر کریستالی شدن زنجیره‌های پلیمری تأثیر دارند [2].



شکل ۱ منحنی تنش هوپ به زمان شکست لوله‌های RCP با و بدون هسته‌ساز بتا

پلی پروپیلن می‌تواند در سه ساختار مختلف  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  کریستالی شود. متداولترین فرم کریستالی پلی پروپیلن،  $\alpha$  است که برای هوموپلیمر پلیمریزه شده با کاتالیست زیگلر ناتا در  $165-160^\circ\text{C}$  ذوب می‌شود. در قطعات تشکیل شده به روش تزریق یا اکستروژن، بالای ۹۵٪ کریستال‌ها از نوع  $\alpha$  و کمتر از ۵٪ از نوع  $\beta$  هستند. ساختار کریستالی  $\gamma$  به ندرت در شرایط فرآیند شکل‌دهی نرمال تشکیل می‌شود. نقطه ذوب کریستال‌های  $\beta$  به اندازه  $15-12^\circ\text{C}$  پایین‌تر از فرم  $\alpha$  است. تشکیل غلظت بالاتر فرم  $\beta$  می‌تواند از طریق شیب دمایی پایین [3,4]، کریستالیزاسیون با القای برشی [5,6] و با افزودن مواد هسته‌ساز خاص [7,8] شکل گیرد که استفاده از مواد هسته‌ساز در فرایندهای صنعتی ارجح است.

از آنجا که کریستال‌های  $\alpha$  و  $\beta$  دارای ساختارهای سلول واحد متفاوتی هستند، الگوهای پراش تابش X با زاویه باز<sup>۱</sup> (WAXD) تفاوتی تولید می‌کنند. ساختار و WAXD فرم  $\alpha$  با تقارن مونوکلینیک و بتا با تقارن هگزاگونال در "شکل ۲" نشان داده شده است. شدت پیک غالب در WAXD برای بتا ۳۰۰ در زاویه  $2\theta$  درجه است [9].

دارای شیب نزولی است. مطابق استاندارد، لوله‌های پلیمری برای کاربری در سرویس مربوط برای مدت ۵۰ سال طراحی می‌شوند.

لوله و اتصالات PP-R، یک سیستم لوله‌کشی تحت فشار پلاستیکی است که برای اولین بار در دهه ۱۹۸۰ در اروپا مورد استفاده قرار گرفت. همچنین این لوله‌ها مقاومت بالایی را در برابر محلول‌های اسیدی و بازی دارند. سپس در سال ۲۰۰۴، نسل جدیدی از PP-R به نام کوپلیمر تصادفی پلی پروپیلن با اصلاح کریستالی (PP-RCT) با بهبود مقاومت فشار هیدرواستاتیک توسط شرکت بورالیس طراحی و تولید شد. این پلیمر که با استفاده از افزودنی‌های هسته‌ساز در رزین‌های PP تولید شد، مزایای منحصر به فردی را برای آنها به وجود می‌آورد که عبارت‌اند از:

- بالا رفتن مقاومت در برابر ضربه
- افزایش مقاومت حرارتی
- افزایش استحکام خزشی طولانی مدت
- افزایش سرعت اکستروژن
- بهبود قابل ملاحظه در جوش‌پذیری

خواص مکانیکی کوپلیمر تصادفی پلی پروپیلن با اصلاح کریستالی تولیدی شرکت بورالیس مطابق جدول ۱ است [۱].

جدول ۱ خواص مکانیکی PP-RCT تولیدی شرکت بورالیس

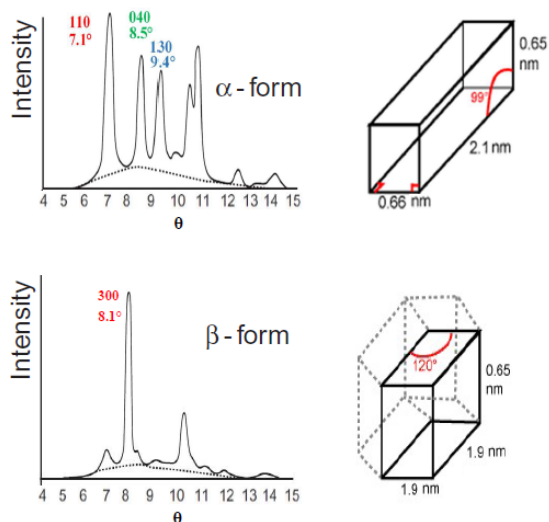
گرید	MFR (g/10min) (230°C/2.16k)	تنش کششی در نقطه تسلیم (MPa)	مدول تنشی (MPa)	ضربه ناتج چارپی در $20^\circ\text{C}$ (kJ/m <sup>2</sup> )	ضربه ناتج چارپی در $23^\circ\text{C}$ (kJ/m <sup>2</sup> )
RA7050	۰/۳	۲۵	۹۰۵	۲	۴۰

ویژگی‌های برجسته عملکرد PP-RCT نسبت به PP-R در آزمون‌های فشار طولانی مدت مشخص می‌شود. برای مثال لوله‌های PP-R در زمان ۵۰ سال و دمای  $70^\circ\text{C}$  می‌توانند فشار داخلی هیدرواستاتیک  $3/21\text{MPa}$  را تحمل کنند، در حالی که در همان شرایط لوله‌های PP-RCT می‌توانند فشار داخلی هیدرواستاتیک  $5\text{MPa}$  را تحمل نمایند.

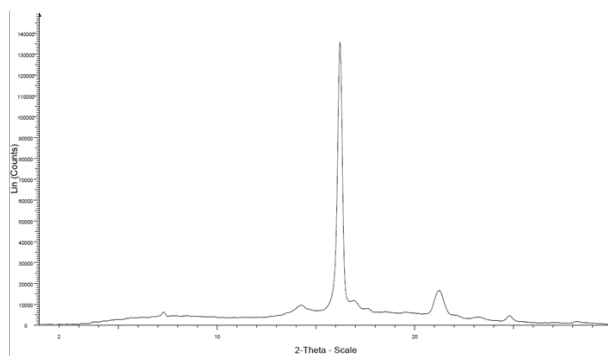
این افزایش بیش از ۵۰ درصدی استحکام طولانی مدت، طراحان را قادر می‌سازد تا از لوله‌های PP-RCT با همان ابعاد لوله‌های PP-R در دما و فشار بالاتر استفاده کنند و یا اینکه برای استفاده در دما و فشار یکسان، از لوله‌های PP-RCT با ضخامت کمتر و بنابراین با ظرفیت‌های هیدرولیکی بالاتر و هزینه کمتر استفاده کنند.

جهت مقایسه، نمودار لگاریتمی تنش هوپ بر حسب زمان شکست لوله‌های تحت فشار پلی پروپیلن با و بدون هسته‌ساز بتا در دمای  $95^\circ\text{C}$  در "شکل ۱" نشان داده شده است. برای لوله‌های کوپلیمر تصادفی پلی پروپیلن با کریستال  $\alpha$ ، در حدود ۹۰۰ ساعت شیب منحنی تغییر می‌کند و به عبارتی نقطه زانویی (Knee Point) رخ می‌دهد و پلیمر با شیب تندتری استحکام خود را از دست می‌دهد. این در حالی است که برای لوله‌های کوپلیمر تصادفی پلی پروپیلن با کریستال بتا، اگر چه تنش هوپ آن نسبت به PP-R معمولی در زمان‌های مشابه کوتاه‌تر کمتر است، این نمودار فاقد نقطه تغییر شیب بوده و بنابراین در شرایط واقعی دارای طول عمر بیشتری است.

<sup>۱</sup> Wide-Angle X-ray Diffraction (WAXD)

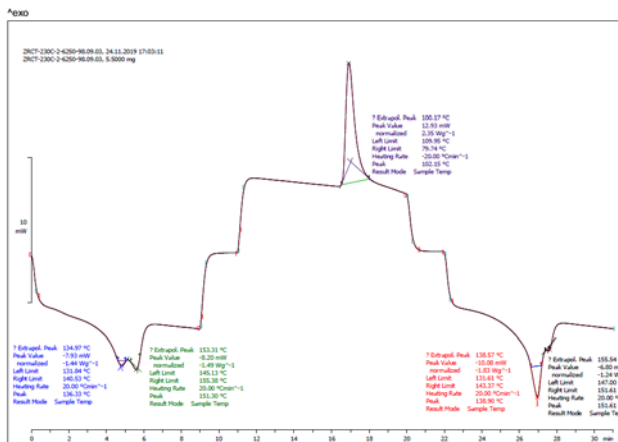


شکل ۲ ساختار سلول واحد و WAXD فرم های آلفا و بتا



شکل ۳ نتیجه WAXD نمونه ورق بسیار نازک کوپلیمر تصادفی پلی پروپیلن با اصلاح کریستالی (PP-RCT)

آزمون DSC با نرخ ثابت 20°C/min انجام شد و در طیف آن می توان پیک های بتا را در ۱۳۶/۳۳°C و ۱۵۱/۳۰°C در پایش گرمایشی اول و پیک بزرگ بتا را در ۱۳۸/۹۰°C در پایش گرمایشی دوم مشاهده کرد.



شکل ۴ نتیجه آزمون DSC نمونه PP-RCT به صورت پایش گرمایشی - تبلور - گرمایش دوباره

در این طرح، گرانول های پلی پروپیلن رندوم کوپلیمر با اصلاح کریستالی توسط پتروشیمی نوید زر شیمی (کد ZRCT230C) طراحی و تولید شده بودند، بررسی گردیدند.

همچنین، جهت بررسی استحکام و طول عمر، گرانول ها توسط دو واحد تولیدی لوله و اتصالات (آذین پلیمر سپاهان و لوله و اتصال وحید) به لوله و اتصال تبدیل شدند.

تنش طراحی و طول عمر مفید یک لوله، با انجام دادن آزمون های شکست خزشی در چند دما تخمین زده می شود. در هر دما لوله ها تحت فشارهای هیدرواستاتیک مختلف (که به عنوان تنش هوپ بیان می شود) قرار می گیرند و زمان شکست آنها ثبت می گردد. سپس، نتایج به صورت منحنی لگاریتمی تنش هوپ به زمان شکست به دست می آید. سپس می توان از داده های ترکیبی در دماهای مختلف، برای پیش بینی حداکثر تنشی که لوله می تواند به مدت ۵۰ سال در دمای داده شده تحمل کند، استفاده کرد.

میزان استحکام هیدرواستاتیک پیش بینی شده ( $\sigma_{LPL}$ ) این لوله ها مطابق استاندارد ISO 9080 به دست می آید. برای این کار لوله ها، حداقل در سه دمای ۲۰°C، بین ۶۰°C تا ۷۰°C، ۹۵°C در فشارهای مختلف تحت آزمون فشار هیدرواستاتیک قرار می گیرند، به طوری که در محدوده زمان های بین ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت، ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ساعت، ۸۷۶۰ تا ۱۰۰۰ ساعت هر کدام سه نقطه شکست و بالای ۸۷۶۰ ساعت حداقل یک نقطه شکست به دست آید. حداقل ۹۷/۵٪ نقاط شکست باید روی خطوط مرجع یا بالای آنها قرار گیرند [11, 10].

معادله ۱ مربوط به منحنی مرجع استاندارد مواد PP-RCT به صورت زیر است:

$$\log t = -119.546 + \frac{52176.696}{T} + 31.279 \log \sigma - \frac{23738.797 \log \sigma}{T} \quad (1)$$

در اینجا، t زمان بر حسب dh، T دما بر حسب کلونین و  $\sigma$  تنش هیدرواستاتیک بر حسب MPa است.

### ۳- نتایج

گرانول های پلی پروپیلن رندوم کوپلیمر با اصلاح کریستالی تولید شده توسط پتروشیمی نوید زر شیمی (کد ZRCT230C) مورد تحلیل و بررسی قرار گرفتند. ابتدا جهت تأیید تشکیل کریستال های بتا و میزان آن در این گرانول، آزمون های WAXD و DSC انجام شد که نتایج آنها به ترتیب در "شکل ۳" و "شکل ۴" قابل مشاهده است و با مقایسه نتایج با منابع علمی تأیید می گردد.

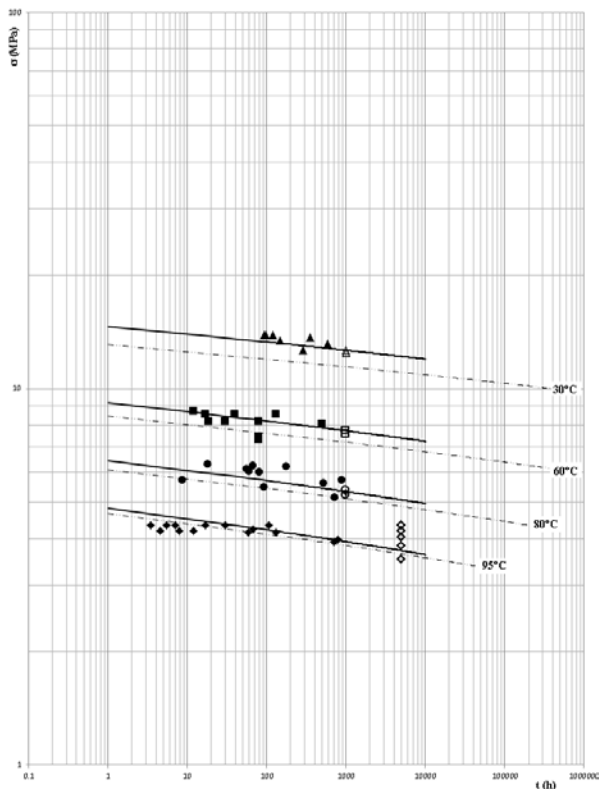
دیگر خواص گرانول PP-RCT گرید ZRCT230C پتروشیمی نوید زر شیمی مطابق جدول ۲ است.

#### ۴- نتیجه گیری

یکی از مهمترین آزمون های کنترل کیفیت لوله و اتصالات پلیمری که بیانگر طول عمر آن نیز است، نمودارهای استحکام خزشی آنها می باشد. در این طرح علاوه بر بررسی و انجام دادن آزمون های مربوط به گرانول های پلی پروپیلن رندوم کوپلیمر با اصلاح کریستالیتی تولید شده توسط پتروشیمی نوید زر شیمی (کد ZRCT230C)، آزمون های عملکردی شامل استحکام خزشی در شرایط دمایی مختلف انجام شد و نتایج آن مثبت و نقاط شکست بالای خطوط نمودارهای استاندارد این مواد است.

جدول ۲ خواص مکانیکی گرانول PP-RCT گرید ZRCT230C تولیدی پتروشیمی نوید زر شیمی

گرید	MFR (g/10min) (230°C/2.16k)	تنش کششی در نقطه تسلیم (MPa)	دانسیته (gr/cm <sup>3</sup> )	ضربه ناتج چارپی در ۲۳°C با وزنه 2.75j (J/m)
ZRCT230C	۰/۳۸	۲۵	۰/۹۴	۷۶۱



شکل ۵ نتایج آزمون مقاومت در برابر فشار داخلی به صورت تنش بر حسب زمان شکست

#### ۵- تقدیر و تشکر و پیوست ها

از پتروشیمی نوید زر شیمی به خصوص جناب آقای دکتر صادق وند بابت همکاری علمی ایشان، شرکت آذین پلیمر سپاهان و شرکت لوله و اتصالات وحید بابت همکاری های تولیدی و آزمایشگاهی در این طرح تشکر و قدردانی می گردد.

#### ۶- مراجع

- <https://www.borealisgroup.com/news/borealis-expands-pioneering-pipe-portfolio>. (Borealis website)
- Beta Nucleation of Polypropylene, *Properties, Technology, and Applications*, by Philip Jacoby.
- J. Varga, G. Ehrenstein, A. Schlarb, *Express Polym Lett*, 2(3):148, 2008.
- I. M. Ward, *Plast Rubber Compos*, 33:189, 2004.
- I. M. Ward, P. Hine, *Polymer*, 45:1413, 2004.

در ادامه مقرر شد تا استحکام و طول عمر این گرانول بررسی شود، بر همین اساس لوله های PP-RCT به صورت تک لایه با قطر خارجی ۲۰ و ۲۵ و سری ۲/۵ توسط دو واحد تولیدی لوله و اتصالات (آذین پلیمر سپاهان و لوله و اتصال وحید) به لوله و اتصال تبدیل شدند. این لوله ها با طول ۴۰ سانتی متری برش خوردند و در دماهای ۳۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۵°C تحت آزمون شکست خزشی قرار گرفتند. سپس، نقاط شکست هر لوله در فشار هیدرواستاتیک اعمال شده ثبت گردید. با تبدیل فشار هیدرواستاتیک به تنش هوپ (با توجه به ابعاد لوله)، در نهایت داده های لگاریتمی تنش هوپ به زمان شکست در دماهای ذکر شده به دست آمد. در این طرح به جای دمای ۲۰°C از دمای ۳۰°C استفاده شد.

در "شکل ۵"، نتایج آزمون مقاومت در برابر فشار داخلی، به صورت تنش بر حسب زمان شکست نشان داده شده است. نقاط توپر مربوط به آزمون هایی است که دچار شکست شده و نقاط توخالی مربوط به آزمون هایی است که تا زمان مشخص دچار شکست نشده اند. همان طور که مشخص است، اغلب نقاط شکست بالای منحنی های استاندارد است.

با ترسیم یک خط میانگین از نقاط شکست در هر دما، معادله خط به صورت مستقل از دما به دست آمد. در نهایت، با ترکیب معادلات خطوط دو به دو برای به دست آوردن معادله وابسته به دما، همخوان ترین معادله با نقاط شکست، مربوط به ترکیب خطوط ۶۰ و ۹۵°C است. معادله ۲ به صورت زیر است. خطوط توپر در شکل مربوط به معادله زیر و خطوط نقطه چین مربوط به منحنی های استاندارد در دماهای مورد نظر جهت مقایسه می باشند.

$$\log t = -126.882 + 54834.622 \frac{1}{T} + 33.091 \log \sigma - 24082.393 \frac{\log \sigma}{T} \quad (2)$$

در نهایت جهت بررسی جوش پذیری لوله و اتصالات PP-RCT و تحمل تنش دمایی و فشاری مجموعه لوله و اتصال، آزمون های ترموسیکلی مطابق استاندارد ISO19893 و فشار سیکلی مطابق استاندارد ISO19892 برای مجموعه لوله و اتصال انجام شد. مطابق استاندارد تعداد چرخه های آزمون ترموسیکلی ۵۰۰۰ چرخه شامل ۱۵ دقیقه آب گرم با دمای ۲۰°C و ۱۵ دقیقه آب سرد با دمای ۹۵°C است که برای این آزمون ها تا ۷۰۰۰ چرخه در فشار ۱۰ بار بدون نشتی و نقص انجام شد. همچنین، آزمون چرخه فشاری با ۱۰۰۰۰ چرخه بین فشارهای ۰/۵ و ۱۵ بار در دمای محیط بر روی چند مجموعه با اتصالات مختلف انجام شد و نتایج بدون نشتی و نقص بودند.

- [6] P. Hine, I. M. Ward, J. J. Teckoe, *Mat Sci*.
- [7] T. Peijs, *Mater Today*, 6:30, 2003.
- [8] A. Izer, T. Barany, *Express Polym Lett*, 1(12):790, 2007.
- [9] *Polypropylene with beta crystal structure*, author and collector: Dr. Farzin Sadeghvand (in Persian).
- [10] *ISO 15874-2: Plastics piping systems for hot and cold water installations- Polypropylene (PP), Part 2: Pipes*.
- [11] *ISO 9080: Plastics piping and ducting systems- Determination of the long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation*.