

PRZEMYSŁAW HRUSZKA^{*)}, ŁUKASZ KELAR^{**)},
KRYSTYNA KELAR^{***)}

Badania odporności na powolną propagację pęknięć rur z polietylenu typu PE 100^{***)}

A STUDY ON THE SLOW CRACK GROWTH RESISTANCE IN PE 100 PIPES

Summary — Slow crack growth (SCG) resistance was studied in pipes made from three grades of PE 100 produced by leading European manufactures (Table 1). The PE pipe material was characterized in terms of melt flow rate (MFR) (Table 2), degree of crystallinity (Table 5), oxygen induction time (OIT) (Table 4), IR spectra (Figs. 4—7, Table 3), tensile yield, elongation at break (Table 6), and Charpy's notched impact strength (Table 7). Samples were cut out from pipes before and after the pipes had been submitted to the pressure test. The test was to determine the period of time required for a pipe heated at a temperature of 80°C to break after a pressure of 4.6 MPa had been applied to the wall of the pipe. The studies showed the pipes to differ essentially in the SCG resistance. The best PE pipe required a period of time five times as long as that required by the worst PE pipe to break (Fig. 2). These difference are not reflected in the fundamental mechanical property data nor in the features of molecular and supramolecular structures of the polyethylenes.

Key words: polyethylene 100, slow crack growth, degree of crystallinity, tensile yield, Charpy's impact strength, melt flow rate, oxygen induction time.

Wytwarzanie rur ciśnieniowych z polietylenu (PE) do przesyłu paliw gazowych oraz wody rozpoczęto w Europie w latach sześćdziesiątych. Wartości ciśnienia roboczego gazu w rurociągach polietylenowych dochodzą do 0,7 MPa, a wody do 1,6 MPa. Wymagania stawiane rurom polietylenowym, takie jak duża odporność na uderzenie i znaczna wytrzymałość, pociągają za sobą konieczność stosowania polietylenu o dużym ciężarze cząsteczkowym. Powoduje to jednak dużą lepkość PE w stanie uplastycznionym, co utrudnia przetwórstwo. Problem ten można rozwiązać w wyniku zwiększenia polidispersyjności polimeru, czyli stosowania PE o szerokim rozkładzie ciężaru cząsteczkowego. Frakcje o małym ciężarze cząsteczkowym działają wówczas jako środek smarujący i wpływają na zmniejszenie oporów przepływu. Najnowsze technologie syntezy pozwalają na otrzymanie PE nie tylko o szerokim, ale również bimodalnym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego [1—7]. Są to tzw. polietyleny trzeciej generacji.

Pierwsze informacje o tych produktach ukazały się w latach 80., kiedy to firma Solvay wprowadziła na rynek nowy gatunek PE na rury pod nazwą handlową "El-tex@TUB120". Od tego czasu również inne firmy produkujące poliolefiny wprowadziły do sprzedaży polietyleny tego typu.

Minimalna wymagana wytrzymałość na wewnętrzne ciśnienie hydrostatyczne (*MRS* — *minimum required strength*) w temp. 20°C po 50 latach polietylenów trzeciej generacji wynosi 10 MPa; zostały one sklasyfikowane jako typ PE 100 i pozwalają na stosowanie w ściankach rur naprężeń przekraczających 8 MPa [4, 6]. W procesie syntezy bimodalnego PE 100, poprzez kontrolę rozkładu wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru oraz liczby odgałęzień bocznych łańcucha głównego, otrzymuje się polietylen o korzystnych właściwościach mechanicznych i przetwórczych. Frakcja o małym ciężarze cząsteczkowym (czyli o dużych wartościach wskaźnika szybkości płynięcia) zapewnia małą lepkość oraz dużą krystaliczność polimeru. Druga frakcja, o dużym ciężarze cząsteczkowym i gęsto występujących krótkich odgałęzieniach bocznych, decyduje o znacznej wytrzymałości tworzywa i bardzo dobrej odporności na korozję naprężeniową [3, 7, 8]. W przypadku takiej samej liczby odgałęzień bocznych komonomeru na 1000 atomów C w łańcuchu głównym, poli-

*) Wavin Metalplast-Buk Sp. z o.o., ul. Dobieżyńska 43, 64-320 Buk.

**) Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań.

***) Artykuł opiera się na tekście wykładu wygłoszonego w ramach IV Profesorskich Warsztatów Naukowych "Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych", Kazimierz Dolny, 15—18 czerwca 1999 r.

mer bimodalny ma większą gęstość, a więc większą krystaliczność, niż PE monomodalny [3, 4]. Wyższy stopień krystaliczności PE 100 powoduje zwiększenie modułu sztywności i granicy plastyczności w stosunku do tradycyjnego PE-HD; dotychczas w literaturze mało jest informacji na temat zarówno syntezy, jak i struktury tego polietylenu.

Od ponad trzydziestu lat wiadomo, że ciśnieniowe rury polietylenowe ulegają uszkodzeniu w wyniku powolnej propagacji pęknięć (SCG — *Slow Crack Growth*) [7—11]. Z tego powodu odporność na powolną propagację pęknięć jest jedną z najważniejszych właściwości polietylenu, decydującą o długotrwałej wytrzymałości rur, a tym samym o bezpieczeństwie i niezawodności rurociągów polietylenowych. Dane literaturowe wskazują [4], że polietylen PE 100 charakteryzuje się wyjątkowo dużą odpornością na powolną propagację pęknięć. Wyniki te uzyskano jednak z zastosowaniem próbek bez karbu, używanych z reguły w standardowej metodzie ekstrapolacji. Z drugiej strony, wyniki uzyskane przy użyciu próbek z karbem, a więc bardziej zbliżonych do rzeczywistych rur, w których dopuszczalne są rysy głębokości do 10% grubości ścianki rury, sugerują, że niektóre gatunki PE 100 charakteryzują się mniejszą odpornością na powolną propagację pęknięć niż PE 80 [4].

Opracowano i wdrożono do stosowania w praktyce laboratoryjnej kilka różnych metod badania odporności rur polietylenowych na powolny wzrost pęknięć [12]. Badaniom poddaje się całe rury lub próbki wycięte z rur, przy czym z praktycznego punktu widzenia najbardziej wartościowa wydaje się metoda NPT opisana w normie EN ISO 13479 [13], którą zastosowano w tej pracy.

Celem badań stanowiących przedmiot niniejszego artykułu było sprawdzenie odporności na powolną propagację pęknięć z zastosowaniem rur z naciętym karbem, w odniesieniu do trzech gatunków polietylenu typu PE 100 oferowanych przez czołowych producentów europejskich, oraz powiązanie tej odporności z cechami strukturalnymi i właściwościami mechanicznymi wyznaczonymi w próbach krótkotrwałych.

Badano próbki wycięte z rur wytłoczonych. Pomiarzy prowadzono przed próbą ciśnieniową oraz po próbie ciśnieniowej, z zastosowaniem próbek wyciętych z rur po upływie czasu potrzebnego w temp. 80°C do pęknięcia rury w toku próby ciśnieniowej. Te ostatnie badania miały na celu sprawdzenie, czy i w jakim stopniu w trakcie próby ciśnieniowej w podwyższonej temperaturze nastąpiły zmiany struktury i właściwości tworzywa.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiekt badań

Obiektem badań były rury o wymiarach 110 x 10,0 mm do przesyłu wody, wytłoczone z trzech gatunków nie-

bieskiego polietylenu PE 100. Rury wytłaczano w spółce Wavin Metalplast-Buk w wytłaczarni jednoślismakowej firmy Battenfeld, stosując kalibrację próżniową. Warunki procesu wytłaczania były bardzo zbliżone w odniesieniu do wszystkich trzech zastosowanych gatunków PE 100. Podstawowe właściwości badanych gatunków polietylenu zawiera tabela 1.

T a b e l a 1. Właściwości polietylenów PE 100 (typowe wartości wg danych producentów)

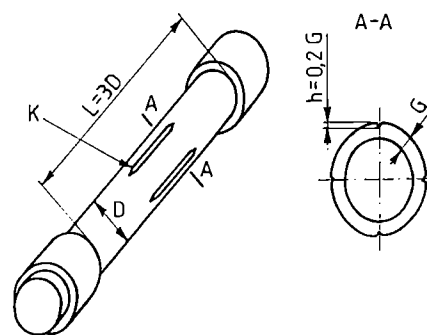
T a b l e 1. Manufacturers' property data for PE 100 grades A, B and C

Właściwość	Gatunek PE 100		
	polietylen A	polietylen B	polietylen C
Gęstość, kg/m ³	952	951	954
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR (190°C/5 kg), g/10 min	0,48	0,22	0,4
Czas indukcji utleniania OIT (temp. 210°C), min	≥20	≥30	≥15
Granica plastyczności, MPa	25	23	23
Wydlużenie przy zerwaniu, %	>600	>600	>600

Metodyka badań

Odporność na powolną propagację pęknięć

Odporność rur na powolną propagację pęknięć (SCG) badano zgodnie z normą EN ISO 13479 [13]. W przypadku każdej rury przygotowano 3 odcinki z naciętymi w równych odstępach na obwodzie 4 karbami (w postaci podłużnych rowków w kształcie litery V). Kształt i wymiary próbek przedstawia rys. 1. Badanie polegało



Rys. 1. Kształt i wymiary próbek do badań SCG; K — cztery karby nacięte w równych odstępach na obwodzie rury
Fig. 1. The shape and dimensions of a sample to be examined in the SCG test: K — four equidistant notches along the pipe perimeter

na poddaniu odcinków rur w kąpeli wodnej o temp. 80°C działaniu hydrostatycznego ciśnienia wewnętrznego, wywołującego w ścianie rury naprężenie 4,6 MPa. Próby prowadzono z wykorzystaniem stacji ciśnieniowych firmy Hammel Maskinfabrik typ 2500

(Dania). Za wynik badań przyjmowano czas do wystąpienia pęknięcia na rurze. W każdym przypadku pęknięcie miało charakter ciągły.

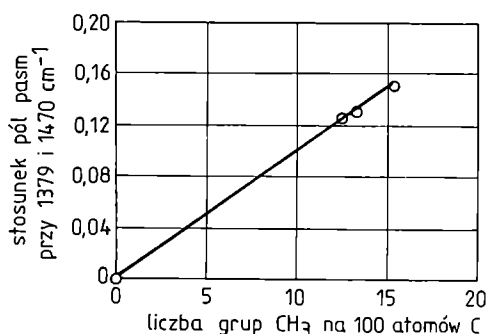
Badania spektroskopowe w podczerwieni

Próbki do badań spektrofotometrycznych w postaci cienkich folii grubości 70–100 μm wykonywano metodą prasowania w temp. $175 \pm 5^\circ\text{C}$ pod naciskiem 400 kN, przy użyciu prasy typu PHM-63A, produkcji Żywieckiej Fabryki Maszyn. Próbki pobierano z fragmentów rur przed próbą ciśnieniową i po tej próbie. Widma polietylenu wykonywano przy użyciu spektrofotometru Specord 75IR firmy Zeiss (Niemcy).

Widma poglądowe badanych gatunków PE zarejestrowano w zakresie liczby falowej 4000–400 cm^{-1} wg programu szczelinowego 3, w warunkach szybkości rejestracji 1150 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$.

Stopień rozgałęzienia (ilościowe oznaczenia zawartości grup $-\text{CH}_3$) PE oceniano na podstawie pasma absorpcyjnego (pasma analityczne) przy liczbie falowej 1379 cm^{-1} , odpowiadającego symetrycznym drganiom deformacyjnym wiązań C-H w grupie $-\text{CH}_3$ [14–17]. Widma do pomiarów stopnia rozgałęzienia rejestrowano w zakresie liczby falowej 1600–1100 cm^{-1} , wg programu szczelinowego 3, w warunkach szybkości rejestracji 100 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$. W celu wyeliminowania zmian grubości badanych próbek, pola pasma analitycznego przy liczbie falowej 1379 cm^{-1} odnoszono do pola pasma absorpcyjnego z maksimum odpowiadającym liczbie falowej 1470 cm^{-1} . Pasma to spełniało rolę standardu wewnętrznego [16, 17].

Oznaczenia ilościowe stopnia rozgałęzienia opierały się na krzywej wzorcowej (rys. 2), którą wykreślono na podstawie pasm absorpcji charakterystycznych dla grup $-\text{CH}_3$ w ciekłych węglowodorach parafinowych: *n*-tridekanie, *n*-pentadekanie i *n*-heksadekanie.



Rys. 2. Krzywa wzorcową służąca do oznaczania stopnia rozgałęzienia PE 100

Fig. 2. The standard curve used to determine the degree of branching in PE 100

Zawartość grup nienasyconych w PE oznaczano na podstawie intensywności pasma absorpcyjnego przy liczbie falowej 1018 cm^{-1} , odpowiadającego drganiom grup winylowych. W celu wyeliminowania wpływu

grubości próbki, jako pasmo standardu wewnętrznego przyjęto pasmo absorpcyjne PE przy liczbie falowej 719 cm^{-1} . Badano polietylen przed oraz po próbie ciśnieniowej. Widma w zakresie liczby falowej 1100–600 cm^{-1} wykonywano wg programu szczelinowego 3 w warunkach szybkości rejestracji 100 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$. Zawartość grup nienasyconych określano jako stosunek intensywności (wysokości) pików przy liczbie falowej 1018 cm^{-1} do intensywności pików standardu wewnętrznego przy liczbie falowej 719 cm^{-1} [16–19].

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) określano przy użyciu automatycznego plastomeru obciążnikowego firmy Zwick (Niemcy) typ 4106, wg normy PN-93/C-89069. Pomiary prowadzono pod obciążeniem 5 kg oraz 21,6 kg w temp. 190°C .

Właściwości mechaniczne

— Próbę statycznego rozciągania wykonywano zgodnie z normą PN-81/C-89034. Próbki w kształcie wioselek wycinano z rur za pomocą frezarki kopiowej, równoległe do osi rury, z zaznaczonym odcinkiem pomiarowym wynoszącym 50 mm. W badaniach stosowano maszynę wytrzymałościową firmy Instron (W. Brytania) typ 4467 wyposażoną w videoekstensometr, w warunkach prędkości odkształcania 100 mm/min. Określano przy tym granicę plastyczności oraz wydłużenie przy zerwaniu.

— Udarność określano zgodnie z normą PN-81/C-89029, stosując próbki w kształcie beleczek o wymiarach 80 x 10 x 10 mm, z naciętym w połowie długości próbki karbem głębokości 2 mm. W badaniach używano młota udarowego firmy Instron (typ PW 5); energia uderzającego młota wynosiła 25 J. Udarność (w kJ/m^2) wyznaczano jako stosunek energii potrzebnej do złamania próbki do pola przekroju próbki w miejscu złamania (pod karbem).

Stopień krystaliczności, grubość kryształitów oraz czas indukcji utleniania

Badania wykonano metodą mikrokalymetrii skaningowej (DSC), za pomocą mikrokalorymetru firmy Mettler Toledo typ TA4000 SYSTEM (Szwajcaria).

Do badań stopnia krystaliczności stosowano próbki o masie od 2 do 4 mg, umieszczone w tygielkach zamkniętych. Próbki pobierano z powierzchni zewnętrznych oraz wewnętrznych rur i odważano na wadze elektronicznej (Sartorius) z dokładnością $\pm 0,01$ mg.

Badania prowadzono w przedziale temperatury od 60 do 160°C , w warunkach szybkości ogrzewania 10 deg/min . Program komputerowy umożliwia obliczenie pola powierzchni zawartego między krzywą termiczną a prostą styczną do punktów początku i końca przemiany fazy krystalicznej w bezpostaciową. Stopień krystaliczności (X_c) wyznaczano ze wzoru:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

gdzie: ΔH_m — ciepło topnienia badanej próbki w J/g; ΔH_m^0 — 290 J/g (dotyczy polimeru zawierającego 100% fazy krystalicznej).

Oprócz stopnia krystaliczności, na podstawie krzywej termicznej określano grubość i rozrzut grubości krystalitów. Temperatura topnienia krystalitów zależy od ich grubości: im grubszy krystalit, w tym wyższej temperaturze ulega stopieniu. Temperatura, w której występuje maksimum na termogramie, dostarcza informacji o średniej grubości krystalitów, natomiast szerokość pików na określonej wysokości (np. 1/3 wysokości) — o rozrzucie grubości krystalitów.

Próbki do wyznaczania czasu indukcji utleniania (OIT), o masie 14,5–15,5 mg, umieszczano w tygłkach otwartych. Badania prowadzono zgodnie z normą ISO TR 10837 [20] w temp. 210°C.

Zawartość popiołu

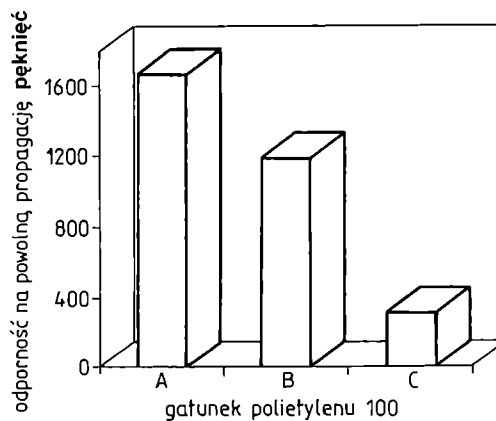
Tworzywa oprócz polimerów organicznych zawierają często pewne ilości składników nieorganicznych (np. napełniaczy mineralnych lub pigmentów), które po spalaniu części organicznej pozostają w postaci popiołu [21]. Spopielenie substancji organicznych badanych gatunków PE przeprowadzono zgodnie z następującym sposobem postępowania:

Próbkę badanego PE w ilości ok. 2 g wsypywano do dokładnie wyprażonego (w elektrycznym piecu mufowym w temp. 600°C) i zważonego tygła kwarcowego, który ponownie ważono przy użyciu wagi analitycznej WA 33 (typ PRL T A13) z dokładnością do 0,0001 g. Próbkę wyprażano wstępnie w płomieniu palnika Meckera, po czym umieszczano tygiel w piecu mufowym (typ MLW-Elektro) w temp. 600°C i spalano do uzyskania stałej masy. Pozostałość mineralną nie ulegającą spalaniu obserwowano przy użyciu biologicznego mikroskopu optycznego typu MSt 130 (powiększenie 25 x).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badania odporności rur na powolną propagację pęknięć wykazały istotne różnice między badanymi gatunkami PE 100. Najlepszym z nich okazał się polietylen A, który charakteryzuje się ponad 5-krotnie dłuższym czasem powstawania pęknięcia w porównaniu z najgorszym polietylenem C. Czas do wystąpienia pęknięcia polietylenu B jest o ok. 29% krótszy w stosunku do polietylenu A (rys. 3).

Wyniki badania odporności rur polietylenowych na SCG zależą od bardzo wielu czynników, takich jak głębokość karbu, temperatura, wagowo średni ciężar cząsteczkowy i rozkład ciężaru cząsteczkowego, liczba oraz rodzaj odgałęzień bocznych łańcucha głównego, zawartość fazy krystalicznej i grubość krystalitów, szybkość chłodzenia i wygrzewania, stopień usieciowania itp. [1]. W przypadku, gdy głębokość karbu, temperatura oraz szybkość ogrzewania i chłodzenia polimeru są jednakowe, jednym z ważniejszych czynników decy-



Rys. 3. Odporność PE 100 na powolną propagację pęknięć; gatunki PE wg tabeli 1

Fig. 3. The resistance of PE 100 to slow crack growth (see Table 1 for PE grades)

dujących o odporności na SCG jest ciężar cząsteczkowy polimeru.

W przypadku tradycyjnych monomodalnych PE pośrednią miarę ciężaru cząsteczkowego polimeru stanowi masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR. Im mniejsze są wartości MFR, tym większy jest ciężar cząsteczkowy polimeru i tym większa jego odporność na powolną propagację pęknięć [1]. W przypadku polietylenów 100 interpretacja wpływu MFR na powolną propagację pęknięć nie jest jednak tak prosta i jednoznaczna ze względu na ich bimodalny rozkład ciężarów cząsteczkowych [3, 4]. Określony doświadczalnie MFR tych polimerów jest więc wartością średnią frakcji o małym ciężarze cząsteczkowym oraz frakcji o dużym ciężarze cząsteczkowym. Tabela 2 zawiera wyniki pomiarów MFR omawianych gatunków PE 100.

Zatem, poszczególne gatunki PE 100 różnią się wyraźnie wartościami MFR. Najmniejsze wartości MFR ma polietylen B, następnie polietylen C i największe polietylen A; ma to bardzo istotne znaczenie w przetwórstwie tych tworzyw. Badanie to nie daje jednak odpo-

T a b e l a 2. Wyniki pomiarów MFR PE 100 pod obciążeniem 5 i 21,6 kg (temp. 190°C)

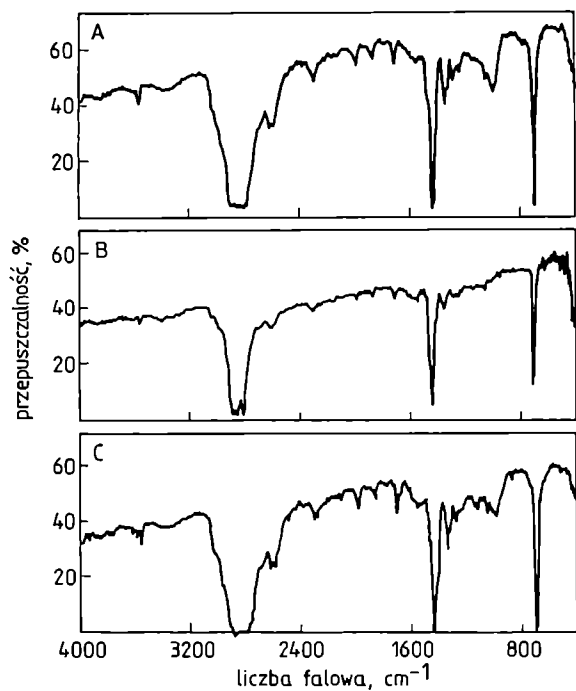
T a b l e 2. MFR data for PE 100 (dead weight 5 kg or 21.6 kg, 190°C)

Gatunek PE 100	Stan próbki	$MFR_{(190,5)}$ g/10 min	$MFR_{(190,21,6)}$ g/10 min	$MFR_{(190,21,6)} / MFR_{(190,5)}$
A	przed próbą ciśnieniową	0,46	4,68	10,17
	po próbie ciśnieniowej	0,48	4,83	10,06
B	przed próbą ciśnieniową	0,21	2,30	10,95
	po próbie ciśnieniowej	0,22	2,27	10,32
C	przed próbą ciśnieniową	0,34	4,08	12,00
	po próbie ciśnieniowej	0,35	4,00	11,43

wiedzi na pytanie, jaki jest w danym gatunku udział frakcji o dużym ciężarze cząsteczkowym, a więc tej, która decyduje o odporności tworzywa na powolną propagację pęknięć. Można jedynie przypuszczać, że największy ciężar cząsteczkowy ma polietylen B.

Pewnych informacji o stopniu polidispersyjności polimerów dostarczają badania MFR w warunkach różnych obciążeń (5 i 21,6 kg). Im większy jest stosunek wartości MFR odpowiadających tym obciążeniom, tym większy jest stopień polidispersyjności polimeru. Jak wynika z tabeli 2, najszerszy rozkład ciężaru cząsteczkowego ma polietylen C, natomiast polietyleny A i B charakteryzują się zbliżonymi, węższymi rozkładami ciężaru cząsteczkowego.

Drugą obok ciężaru cząsteczkowego ważną wielkość decydującą o odporności PE na powolną propagację pęknięć stanowi liczba oraz rodzaj odgałęzień bocznych łańcucha głównego. Ze wzrostem liczby krótkich odgałęzień w wielkocząsteczkowej frakcji polimeru rośnie odporność tworzywa na SCG [1].



Rys. 4. Widma IR badanych gatunków PE 100 w zakresie liczby falowej 4000–400 cm^{-1} ; gatunki PE 100 (A, B, C) wg tabeli 1

Fig. 4. IR spectra produced by the PE 100 grades investigated (A, B and C, cf. Table 1) over a wavenumber range 4000–400 cm^{-1}

Analiza spektralna w podczerwieni wykazała, że jakościowo widma badanych gatunków PE 100 są podobne (rys. 4). W widmach tych występują takie same pasma absorpcyjne, co świadczy o podobnej budowie omawianych polimerów.

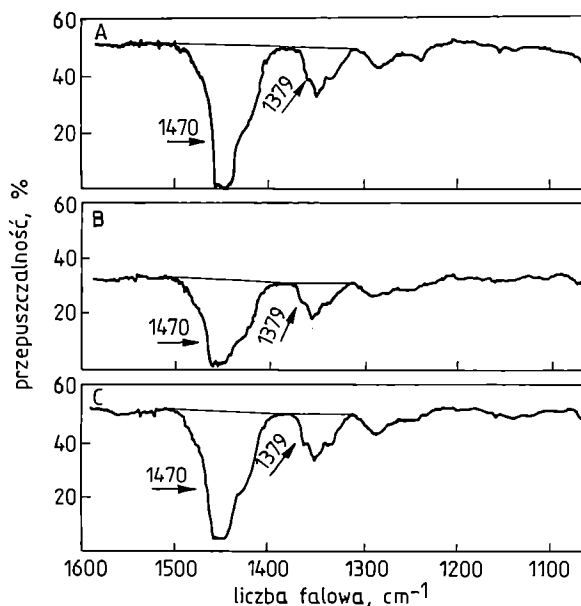
W tabeli 3 zestawiono wyniki analizy spektrofotometrycznej stopnia rozgałęzienia (liczby grup CH_3 na 100

atomów C) badanych gatunków PE 100. Ilościowe badania spektroskopowe (rys. 5) wykazały więc tu niewielkie różnice w liczbie odgałęzień bocznych. Najniższy stopień rozgałęzienia występuje w przypadku polietylenu A, najwyższy — polietylenu C. Stwierdzone różnice w stopniu rozgałęzienia nie wyjaśniają jednak różnej odporności tych gatunków na powolną propagację pęknięć. Jak wynika bowiem z danych literaturowych [1, 7], istotny wpływ odgałęzień bocznych na SCG obserwuje się ze zwiększaniem ich liczby w stosunku do liniowego PE do wartości wynoszącej ok. 0,45 odgałęzień na 100 atomów C, dalsze zaś zwiększanie

Tabela 3. Wyniki oznaczeń (IR) stopnia rozgałęzienia na podstawie stosunku intensywności pasm odpowiadających liczbie falowej 1379 cm^{-1} i 1470 cm^{-1} oraz zawartości grup nienasyconych na podstawie stosunku wysokości pików odpowiadających liczbie falowej 1018 cm^{-1} i 719 cm^{-1}

Oznaczenia	Gatunek PE 100		
	polietylen A	polietylen B	polietylen C
Liczba grup CH_3 na 100 atomów C	0,8	0,95	1,0
Stosunek wysokości pików (przed próbą ciśnieniową)	0,1956	0,0231	0,1823
Stosunek wysokości pików (po próbie ciśnieniowej)	0,1250	0,0132	0,0555

atomów C) badanych gatunków PE 100. Ilościowe badania spektroskopowe (rys. 5) wykazały więc tu niewielkie różnice w liczbie odgałęzień bocznych. Najniższy stopień rozgałęzienia występuje w przypadku polietylenu A, najwyższy — polietylenu C. Stwierdzone różnice w stopniu rozgałęzienia nie wyjaśniają jednak różnej odporności tych gatunków na powolną propagację pęknięć. Jak wynika bowiem z danych literaturowych [1, 7], istotny wpływ odgałęzień bocznych na SCG obserwuje się ze zwiększaniem ich liczby w stosunku do liniowego PE do wartości wynoszącej ok. 0,45 odgałęzień na 100 atomów C, dalsze zaś zwiększanie



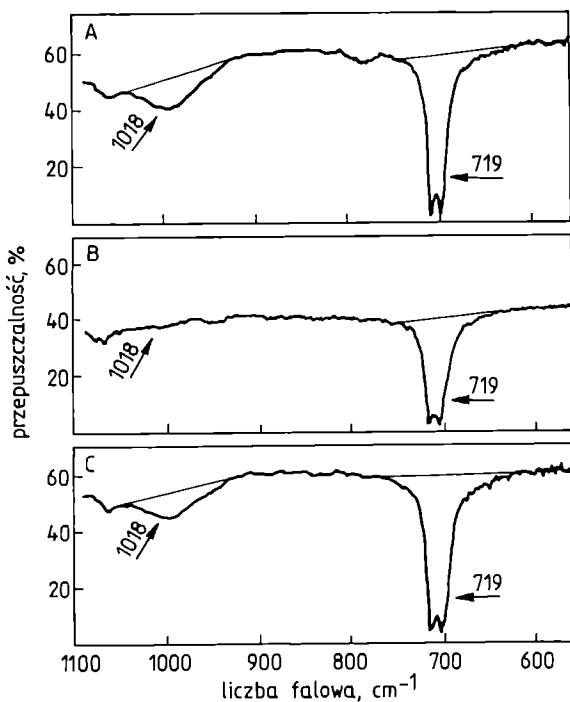
Rys. 5. Widma IR badanych gatunków PE 100 w zakresie liczby falowej 1600–1100 cm^{-1} ; gatunki PE 100 (A, B, C) wg tabeli 1

Fig. 5. IR spectra produced by the PE 100 grades investigated (A, B and C, cf. Table 1) over a wavenumber range 1600–1100 cm^{-1}

liczby odgałęzień wywiera już niewielki wpływ na szybkość propagacji pęknięć.

W zakresie liczby falowej $850\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ polietylen wykazuje obecność pasm pochodzących od różnego typu grup nienasyconych. Z widm w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (rys. 4) wynika, że pasma te wyraźnie różnią się intensywnością. Badanie ich intensywności umożliwia śledzenie procesów starzenia PE pod wpływem czynników atmosferycznych, promieniowania ultrafioletowego, lub starzenia cieplnego [17, 22]. Tak więc, w polietylenie starzonym cieplnie obserwuje się zmniejszenie stężenia grup winylowych $-\text{CH}=\text{CH}_2$, co odpowiada zmniejszeniu intensywności pasma w zakresie $990\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ [14].

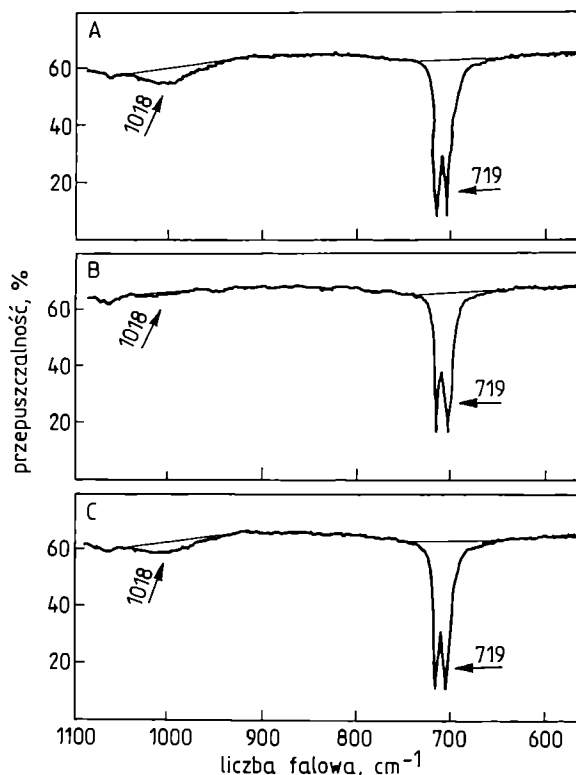
W tabeli 3 zestawiono również wyniki analizy spektrofotometrycznej zawartości grup winylowych przed i po próbie ciśnieniowej (por. rys. 6 i 7). Badania te wykazały, że przed próbą ciśnieniową najwięcej tych grup



Rys. 6. Widma IR badanych gatunków PE 100 przed próbą ciśnieniową w zakresie liczby falowej $1100\text{--}600\text{ cm}^{-1}$; gatunki PE 100 (A, B, C) wg tabeli 1

Fig. 6. IR spectra produced by the PE 100 grades investigated (A, B and C, cf. Table 1) before the pressure test, over a wavenumber range $1100\text{--}600\text{ cm}^{-1}$

zawierał polietylen A a najmniej polietylen B. Po próbie ciśnieniowej, czyli po starzeniu cieplnym, w przypadku każdego polimeru nastąpiło zmniejszenie się liczby tych grup. Najbardziej zmniejszyła się liczba grup winylowych w polietylenie C, najmniej w polietylenie A. Można więc przypuszczać, że najbardziej podatny na proces starzenia był polietylen C, mimo że czas jego starzenia cieplnego był najkrótszy, najszybciej bowiem uległ uszkodzeniu w wyniku propagacji pęknięć. Wy-



Rys. 7. Widma IR badanych gatunków PE 100 po próbie ciśnieniowej w zakresie liczby falowej $1100\text{--}600\text{ cm}^{-1}$; gatunki PE 100 (A, B, C) wg tabeli 1

Fig. 7. IR spectra produced by the PE 100 grades investigated (A, B and C, cf. Table 1) after the pressure test, over a wavenumber range $1100\text{--}600\text{ cm}^{-1}$

daje się, że jedną z przyczyn mniejszej odporności na powolną propagację pęknięć polietylenu C mogą być zmiany chemicznej budowy polimeru zachodzące w trakcie próby ciśnieniowej. Potwierdzenie tej hipotezy wymagałoby jednak przeprowadzenia rozległych badań budowy tego gatunku PE 100.

Badania czasu indukcji utleniania (OIT), będącego miarą odporności polietylenu na utlenianie, wykazały istotne różnice między poszczególnymi gatunkami PE 100. Wyniki badań OIT zawiera tabela 4. Największą stabilnością termiczną charakteryzuje się więc polietylen C, najmniejszą zaś polietylen B. Różnice te wiążą się

Tabela 4. Wyniki pomiarów czasu indukcji utleniania (OIT)
Table 4. Oxygen induction times (OIT) data

Gatunek PE 100	Wartość OIT, min					
	powierzchnia zewnętrzna			powierzchnia wewnętrzna		
	przed próbą ciśnieniową	po próbie ciśnieniowej	zmiana %	przed próbą ciśnieniową	po próbie ciśnieniowej	zmiana %
A	43,3	34,1	-21,2	44,5	29,5	-33,7
B	36,5	32	-12,3	38,9	17,1	-56,0
C	58,6	42,3	-27,8	61,5	29,9	-51,4

z jakością i efektywnością przeciwutleniaczy stosowanych przez poszczególnych producentów polietylenu. Jednak najistotniejsze znaczenie ma fakt, że czas indukcji utleniania wszystkich badanych gatunków polietylenu mierzony po próbie ciśnieniowej przekraczał 15 minut, co świadczy o tym, że w trakcie próby ciśnieniowej przeciwutleniacze chroniące PE przed utlenianiem nie zostały całkowicie zużyte.

Analiza wpływu stopnia krystaliczności na odporność badanych gatunków PE na powolną propagację pęknięć wymaga wyjaśnienia mechanizmu tego zjawiska. W semikrystalicznym PE obszary krystaliczne są utworzone z pofałdowanych łańcuchów (lamel), rozmieszczonych w ciągłej fazie bezpostaciowej. Część łańcuchów fazy bezpostaciowej bezpośrednio lub poprzez splątania łączy sąsiadujące ze sobą lamelle. Łańcuchy te powinny być więc wystarczająco długie, aby utworzyć pomosty pomiędzy sąsiednimi lamellami. Szybkość wypłytywania się takich łańcuchów decyduje o szybkości powolnej propagacji pęknięć. Jak już wspominaliśmy, odporność tworzywa na SCG rośnie ze wzrostem wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego i zależy od stopnia krystaliczności oraz grubości krystalitów [1, 7, 8, 10]. Polimer o wysokim stopniu krystaliczności, ale z małą liczbą łańcuchów łączących krystality wykazuje mniejszą odporność na SCG od polimeru o mniejszej wprawdzie krystaliczności, ale większej liczbie łańcuchowych połączeń między krystalitami [11].

Tabela 5. Wyniki pomiarów stopnia krystaliczności
Table 5. The degree of crystallinity data

Gatunek PE 100	Stopień krystaliczności, %					
	powierzchnia zewnętrzna			powierzchnia wewnętrzna		
	przed próbą ciśnieniową	po próbie ciśnieniowej	zmiana %	przed próbą ciśnieniową	po próbie ciśnieniowej	zmiana %
A	55,7	66,4	19,2	66,8	67,1	0,4
B	56,8	67,2	18,3	64,9	65,5	0,9
C	55,4	68,1	22,9	66,5	68,2	2,6

Tabela 5 zawiera wyniki oceny stopnia krystaliczności badanych przez nas gatunków PE 100. Brak więc istotnych różnic między poszczególnymi próbkami, natomiast wyraźne zróżnicowanie stopnia krystaliczności występuje między powierzchnią zewnętrzną i wewnętrzną rur. W każdym przypadku stopień krystaliczności na powierzchni zewnętrznej rury jest o ok. 10% mniejszy niż na powierzchni wewnętrznej. Jest to spowodowane przebiegiem krystalizacji polimeru w trakcie chłodzenia rury w linii wytłaczania. Zarówno w kalibratorze, jak i w wannach chłodzących intensywnie chłodzona jest tylko powierzchnia wewnętrzna rury, a ze względu na małe przewodnictwo cieplne PE odprowadzanie ciepła z jej wnętrza przebiega bardzo powoli. Na zewnętrznej powierzchni rury krystalizacja zachodzi

więc w warunkach dużego gradientu temperatury, natomiast na powierzchni wewnętrznej polimer krystalizuje w warunkach zbliżonych do izotermicznych [23]. W odniesieniu do wszystkich gatunków PE 100 stwierdziliśmy również wzrost stopnia krystaliczności (zarówno na powierzchni zewnętrznej, jak i wewnętrznej) po starzeniu cieplnym, czyli po próbie ciśnieniowej. Wiąże się to z krystalizacją wtórną PE zachodzącą w temp. 80°C podczas próby ciśnieniowej.

Przeprowadzona metodą DSC analiza grubości krystalitów i rozrzutu tej grubości nie wykazała różnic między poszczególnymi gatunkami polietylenu. Krzywe termiczne dotyczące różnych próbek były prawie identyczne, a temperatura maksimum na krzywej termicznej wszystkich próbek wynosiła $132 \pm 2^\circ\text{C}$. Nie stwierdziliśmy przy tym występowania różnic między próbkami przed i po próbie ciśnieniowej zarówno na powierzchni wewnętrznej, jak i zewnętrznej badanych rur.

Brak istotnych różnic w stopniu krystaliczności i grubości krystalitów w omawianych gatunkach PE 100 znajduje odzwierciedlenie w ich właściwościach mechanicznych określonych w próbach krótkotrwałych (tabele 6 i 7). Zarówno granica plastyczności, jak i

Tabela 6. Wyniki pomiarów w próbach statycznego rozciągania
Table 6. Tensile strength

Gatunek PE 100	Granica plastyczności, MPa			Wydłużenie, %		
	przed próbą ciśnieniową	po próbie ciśnieniowej	zmiana %	przed próbą ciśnieniową	po próbie ciśnieniowej	zmiana %
A	28	25,4	-9,3	624	730	17
B	27,4	25,4	-7,3	706	665	-5,8
C	27,1	25,6	-4,4	645	735	14

Tabela 7. Wyniki pomiarów udarności z karbem (metoda Charpy'ego)
Table 7. Charpy's notched impact strength data

Gatunek PE 100	Udarność, kJ/m ²		
	przed próbą ciśnieniową	po próbie ciśnieniowej	zmiana, %
A	15,45	22,32	44,5
B	19,98	39,88	99,6
C	13,08	31,14	138,1

wydłużenie względne przy zerwaniu wszystkich badanych gatunków PE 100 są podobne. Tak więc właściwości te nie mogą być żadną miarą odporności na powolną propagację pęknięć.

Badania udarności próbek z karbem wykazały, że największą odpornością na obciążenie udarowe charakteryzuje się polietylen B. Ze względu na stwierdzony brak różnic w stopniu krystaliczności i grubości krystalitów między gatunkami A, B i C, większa udarność

polietylenu B wynika prawdopodobnie z większego ciężaru cząsteczkowego tego polimeru, o czym świadczy mniejsza wartość wskaźnika szybkości płynięcia (por. tabele 1 i 2). Zwiększenie udarności wszystkich gatunków polietylenu po próbie ciśnieniowej jest prawdopodobnie spowodowane relaksacją naprężeń w trakcie trwania próby ciśnieniowej. Można przypuszczać, że próbki wycięte z rur przed próbą ciśnieniową charakteryzują się dużym poziomem naprężeń własnych powstałych w procesie wytłaczania; może to być przyczyną mniejszych wartości udarności tych próbek w porównaniu z udarnością próbek pobranych z rur poddanych próbie ciśnieniowej w temp. 80°C [24].

Żaden z omówionych dotychczas wyników badań ostatecznie nie wyjaśnia stwierdzonych istotnych różnic w odporności na SCG poszczególnych gatunków PE 100. Na podstawie niepotwierdzonej teorii Chana i Williamsa [25] można sądzić, że na powolną propagację pęknięć w PE 100 wywiera wpływ obecność określonych pigmentów w tym tworzywie.

Oto wyniki oznaczania zawartości popiołów w badanych gatunkach PE 100: A — 0,55%; B — 0,14%; C — 0,41%.

Obserwacje mikroskopowe popiołów wykazały występowanie różnic zarówno w kolorze, jak i w wymiarach ziaren tych popiołów. Mianowicie, polietylen A zawierał bardzo drobne, pyliste ziarenka koloru niebieskiego, polietylen B — skupiska ziaren koloru szarego, natomiast polietylen C — ziarna koloru szaroniebieskiego. Można przypuszczać, że pozostałe po spaleniu popioły są to rozmaite pigmenty nieorganiczne stosowane do barwienia PE 100 na kolor niebieski. Analiza popiołów wskazuje więc, że omawiane gatunki różnią się rodzajem użytych pigmentów. Ich obecność w tworzywie może powodować lokalną koncentrację naprężeń i wpływać na odporność polietylenu na powolną propagację pęknięć.

PODSUMOWANIE

Zbadane trzy gatunki polietylenu PE 100 wykazują istotne różnice w odporności na powolną propagację pęknięć. Różnice te nie znajdują wyraźnego odzwierciedlenia w podstawowych właściwościach mechanicznych oraz cechach struktury cząsteczkowej (wskaźnik szybkości płynięcia, liczba odgałęzień bocznych) i nadcząsteczkowej (stopień krystaliczności, grubość kryształitów), wyniki badań pozwalają bowiem przypuszczać, że omawiane gatunki PE 100 mają niemal identyczne obydwa te rodzaje struktury. Różnice w odporności na SCG nie wynikają także z chemicznej degradacji polietylenu w trakcie próby ciśnieniowej prowadzonej w temp. 80°C.

Celowe byłoby więc kontynuowanie badań struktury cząsteczkowej tych polimerów, np. metodą chromato-

grafii żelowej, oraz struktury nadcząsteczkowej, np. metodami rentgenograficznymi, a także określenie wpływu rodzaju stosowanych pigmentów na odporność PE na powolną propagację pęknięć.

LITERATURA

1. Lu X., Zhou Z., Brown N.: *Polymer Eng. Sci.* 1997, **37**, 1.
2. Colvin R.: *Mod. Plast. Intern.* 1995, **12**, 21.
3. Berthold J., Bohm L. L.: *Plast. Rubber Composites Processing Appl.* 1996, **25**, 368.
4. Scheirs J., Bohm L. L., Boot J. C., Leever P. S.: *TRIP-REVIEWS* 1996, **4**, 408.
5. Bocker H., Dewitt R.: *Kunststoffe* 1992, **82**, 739.
6. Berndtson B.: *MacPlas Int.* 1995, **11**, 55.
7. Wright D.: "Environmental Stress Cracking of Plastics", Rapra Technology LTD, 1996.
8. Lu X., Brown N.: *Polymer* 1995, **36**, 543.
9. Lu X., Brown N.: *Polymer* 1997, **38**, 5749.
10. Zhou Z., Brown N.: *Polymer* 1994, **35**, 3619.
11. Lu X., Qian R., Brown N.: *Polymer* 1995, **36**, 4239.
12. Sasimowska I., Sasimowski E.: *Przetwórstwo tworzyw* 1998, **5**, 111.
13. EN ISO 13479 "Polyolefin pipes for the conveyance of fluids — Determination of resistance to crack propagation — Test method for slow crack growth on notched pipes (notch test)". First edition 1997.05.01.
14. Biernacka T., Kontnik B.: *Tworzywa — Guma — Lakiery* 1960, **5**, 100.
15. Biernacka T., Kontnik B.: *Tworzywa — Guma — Lakiery* 1960, **5**, 108.
16. Przygodzki W.: "Metody fizyczne badań polimerów", WNT, Warszawa 1990.
17. Praca zbiorowa: "Analiza polimerów syntetycznych", WNT, Warszawa 1971.
18. Borggreve R. J. M., Gaymans R. J.: *Polymer* 1989, **30**, 63.
19. Ho R. M., Su A. C., Wu C. H.: *Polymer* 1993, **34**, 3264.
20. ISO TR 10837 "Determination of the thermal stability of polyethylene (PE) for use in gas pipes and fittings". First edition 1991.07.01.
21. Dobrowolski J.: "Chemia analityczna", WNT, Warszawa 1972.
22. Rabek J. F.: "Podstawy fizykochemii polimerów", Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1987.
23. Hruszka P., Ptak T.: Materiały konferencyjne VI Konferencji Naukowo-Technicznej "Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych", Rydzyna, 15—17 maja 1995, str. 106.
24. Ward J. M.: "Mechaniczne własności polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych", PWN, Warszawa 1975.
25. Chan M. K., Williams J. G.: *Polymer* 1983, **24**, 234.