

Dr inż. Paweł PALUTKIEWICZ*, Dr inż. Włodzimierz BARANOWSKI
Politechnika Częstochowska, Instytut Technologii Mechanicznych, Zakład Przetwórstwa Polimerów
*e-mail: palutkiewicz@ipp.pcz.pl

Ocena wpływu stopnia krystaliczności polietylenu dużej gęstości na twardość rur z PE-HD

Streszczenie: W artykule przeanalizowano wpływ stopnia krystaliczności na twardość rur z polietylenu dużej gęstości PE-HD. Przedmiotem badań były rury z PE-HD do przesyłu gazu i wody. Średnica zewnętrzna wynosiła $d_r = 311$ mm a grubość ścianki $e_n = 28$ mm czyli SDR = 11. Określono stopień krystaliczności metodą DSC w ściance rury w od zewnętrznej średnicy rury do wewnętrznej średnicy czyli w całym przekroju ścianki. Zbadano jaki wpływ na stopień krystaliczności PE-HD ma sposób chłodzenia chłodzona wodą na linii wyłaczarskiej w urządzeniu chłodzącym. Dokonano oceny twardości w zależności od stopnia krystaliczności. Przedstawiono mikrostrukturę przekroju ścianki rury.

Słowa kluczowe: krystaliczność, rury polietylenowe, chłodzenie

THE INFLUENCE OF DEGREE OF CRYSTALLINITY ON HARDNESS OF PIPES FROM HIGH-DENSITY POLYETHYLENE

Abstract: The influence of degree of crystallinity on hardness of pipes made from high-density polyethylene (HDPE) was analyzed in this paper. The pipes for natural gas and water with outside diameter $d_n = 311$ mm and wall thickness $e_n = 28$ mm (SDR = 11) was examined. Crystallinity degree was examined using the DSC method, in the entire pipe wall thickness - from outside to inside wall. The influence of the cooling way on HDPE crystallinity degree was also investigated. The effect of cooling methods (water and air) on the degree of crystallinity was presented. It was shown, that hardness depending on the degree of crystallinity.

Keywords: crystallinity, polyethylene pipes, cooling

1. WPROWADZENIE

Polimery są substancjami wielkocząsteczkowymi i w stanie stałym nie występują w postaci całkowicie krystalicznej. Kinetyczny proces przemiany fazowej tworzywa zatrzymuje się na pewnym etapie, po ustaleniu równowagi między częścią krystaliczną i amorficzną [1–3]. Ogólnie można stwierdzić, że krystalizacja tworzyw polimerowych jest to zdolność do równoległego układania się makrocząsteczek w objętości tworzywa. Tworzywa o dużej regularności i symetrii łańcuchów w odpowiednich warunkach wykazują lepszą zdolność do krystalizacji, co umożliwi powstawanie sieci krystalicznej. Krystalizacja zachodzi podczas przechodzenia ze stanu ciekłego w stały przy ochładzaniu. Podczas krystalizacji zachodzą równoległe dwa zjawiska w tym samym czasie, a mianowicie [2]:

– zarodki pierwotne krystalizacji tworzyw polimerowych są mało aktywne, ponieważ niska temperatura ogranicza ruch makrocząsteczek.

– a wzrost krystalitów polimerowych odbywa się w wyniku zarodkowania wtórnego [2].

Krystalizacja polimerów wymaga ruchów dużych fragmentów makrocząsteczek w celu przemieszczenia ich w odpowiednie miejsce i przyłączenia do krystalitu. Dlatego też możliwość ruchów makrocząsteczki względem innych sąsiadujących ma decydujące znaczenie w procesie krystalizacji [2,5].

Zachodzą dwa zjawiska równoległe, a mianowicie zarodkowanie wtórne i wypełnianie warstwy na powierzchni krystalitu polimerowego. Zjawiska te są przyczyną występowania różnych, według teorii nukleacji Hoffmana, reżimów krystalizacji [6,7]. Według tej teorii zjawisko krystalizacji składa się dwóch różnych procesów.

Pierwszy proces to wtórne osadzanie zarodków na powierzchni wzrostu krystalitu, drugi to poprzeczne przyłączanie się łańcuchów polimeru lub segmentów łańcuchów na całej powierzchni wzrostu krystalitu. Według Hoffmana występują trzy reżimy krystalizacji (I, II i III). Reżim I to proces, w którym przyłączanie łańcuchów bocznych jest znacznie większe od szybkości powstawania zarodków krystalizacji. Reżim II obserwuje się, gdy szybkości obu procesów są porównywalne, natomiast reżim III występuje, gdy szybkość wtórnej nukleacji jest większa niż szybkość przyłączania się łańcuchów. Krystalizacja w reżimach I i II prowadzi do ciasnych sfałdowań łańcuchów makrocząsteczek i niewielu powiązań między krystalitami. Polimer otrzymany w wyniku krystalizacji w reżimach I i II odznacza się zwiększoną kruchością i pogorszonymi właściwościami mechanicznymi. Natomiast w wyniku krystalizacji w reżimie III otrzymuje się polimer o silnie związanych ze sobą krystalitach. Dzięki temu materiał polimerowy wykazuje najlepsze właściwości wytrzymałości mechanicznej [7–10].

Wraz ze wzrostem stopnia krystalizacji wzrasta twardość, gęstość, odporność na ścieranie. Wraz ze zmniejszeniem się stopnia krystaliczności zwiększa się rozszerzalność cieplna, przezroczystość, chłonność wody i innych rozpuszczalników, wytrzymałość zmęczeniowa, udarność. Na szybkość krystalizacji istotny wpływ ma temperatura. Największa szybkość krystalizacji występuje w optymalnej temperaturze zawierającej się w zakresie pomiędzy temperaturą krystalizacji a temperaturą zeszklenia. Przy dużych szybkościach chłodzenia powstające małe krystality, nie tworzące sferolitów. Różna szybkość chłodzenia jest powodem zróżnicowanej zawartości fazy krystalicznej [7–11]. Przykładem innych niż rury wyrobów z tworzyw polimerowych o zróżnicowanej strukturze zawartości fazy krystalicznej są np. wypraski wtryskowe w których w trakcie zestalania tworzywa, intensywne chłodzenie przy ścianie gniazda formującego przyczynia się do zahamowania zjawiska krystalizacji, występuje ono jednak w gorącym rdzeniu. Dlatego też struktura wyprasek w dużym stopniu zależna jest od temperatury formy.

Podczas procesu wytłaczania rur są one schładzane jednostronnie czyli od zewnętrznej warstwy. To sprawia, że zróżnicowana jest zawartość fazy krystalicznej w ściance rury zwłaszcza tej o dużej grubości. Temu zróżnicowaniu towarzyszą naprężenia i inna wytrzymałość mechaniczna rury w kierunku wzdłużnym i poprzecznym. Największe zróżnicowanie występuje w ściankach rury o dużej grubości dlatego że w obszary położone wewnątrz rury, chłodzą się najwolniej. Nierównomierna krystalizacja tworzywa wywołana niejednorodnym chłodzeniem warstw zewnętrznych przyczynia się też do zmian wytrzymałości na rozciąganie w poszczególnych warstwach rury, co przedstawione zostało w pracach [12,13].

W artykule opisano wyniki badań stopnia krystaliczności rur z polietylenu dużej gęstości PE-HD (PE-100) o średnicy zewnętrznej $d_n = 311$ mm i grubości ścianki $e_n = 28$ mm, czyli o SDR = 11 do budowy gazociągów i rur z polietylenu (PE-80), z którego wytłoczono rurę o takich samych wymiarach ale przeznaczoną do budowy wodociągów. Symbol „SDR” oznacza uśredniony stosunek średnicy do grubości rury i jest powszechnie stosowanym oznaczeniem. W rurach do wodociągów panuje inne, wyższe niż w gazociągach ciśnienie wewnętrzne. Ponadto zbadano stopień krystaliczności polietylenu w wytłoczynie nie uformowanej tuż po opuszczeniu głowicy, z których jedna była ochładzana strumieniem przepływającej wody, a druga ochładzana była swobodnie w powietrzu. Określono też twardość rury w różnych jej przekrojach, oraz wykonano badanie mikroskopowe w celu obserwacji struktury krystalicznej.

2. PRÓBKI BADAWCZE

Dobadań stopnia krystaliczności w warstwie ścianki przewodu rurowego od zewnętrznej strony ścianki do wewnętrznej jak już wspomniano wykorzystano rury, których oznaczenia przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry badanych rur

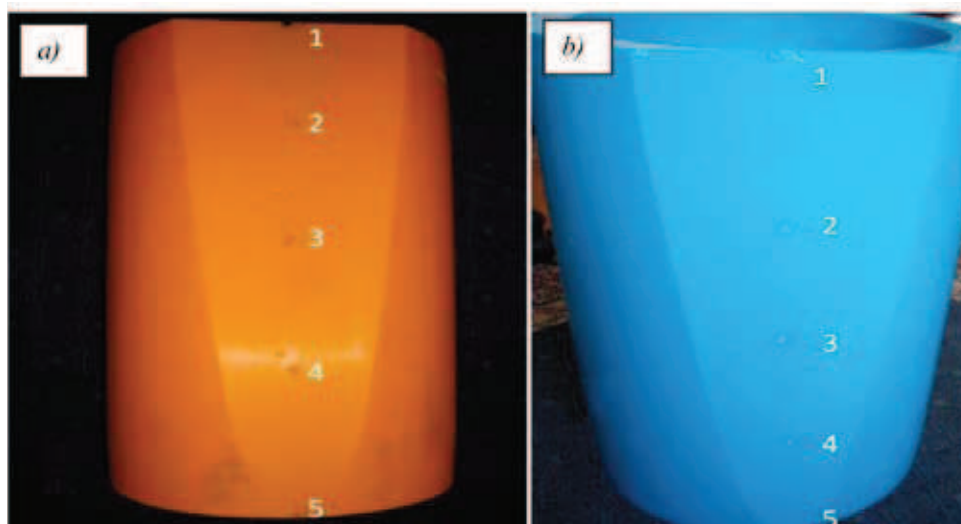
Table 1. Parameters of the tested pipe

Rodzaj rury	do transportu gazu	do transportu wody
Rodzaj tworzywa	PE-HD (PE 100)	PE-HD (PE 80)
SDR	11	
średnicy zewnętrznej d_n , mm	311	
grubości ścianki e_n , mm	28	
MRS, MPa	10	8
Kolor	„żółty”	„niebieski”



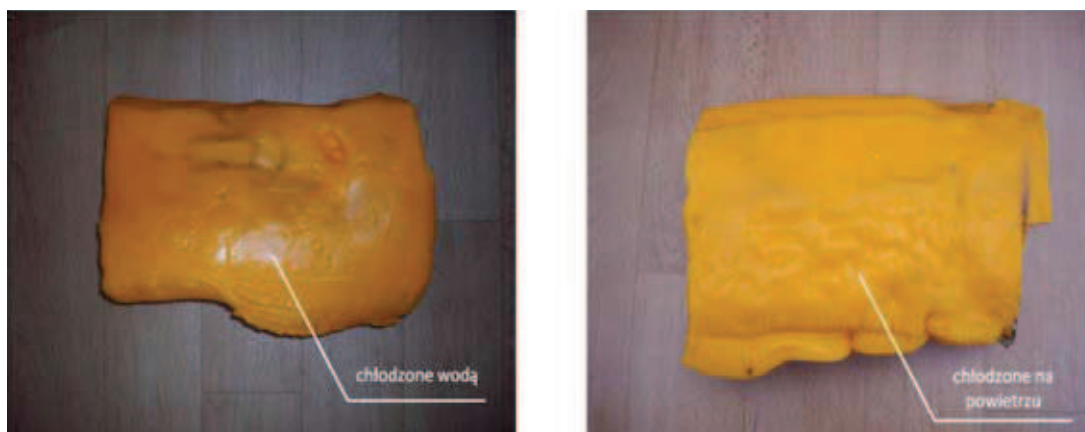
Rys. 1. Rury przygotowane do pobrania próbek

Fig. 1. Pipes prepared for sampling



Rys. 2. Miejsca pobrania próbek z rury „żółtej” PE 100 do przesyłu gazu (a) oraz z rury „niebieskiej” PE 80 do przesyłu wody (b)

Fig. 2. Places samples from the tube „yellow” PE 100 for gas transmission (a) and with the pipe „blue” PE 80 water distribution (b)



Rys. 3. Próbkę tworzywa PE-HD (PE-100) po wyjściu z głowicy wyciągarki

Fig. 3. Samples plastic HDPE (PE-100), after exit from the extrusion head

Zastosowane określenie MRS oznacza wymaganą minimalną wytrzymałość (Minimum Required Strength). Dla przykładu minimalna wytrzymałość na pełzanie tworzywa PE-HD (PE 80) wynosi 8 MPa przy temperaturze otoczenia 20°C i w okresie 50 lat, natomiast wytrzymałość na pełzanie PE-HD (PE 100) w tym samym czasie i w tej samej temperaturze wynosi 10 MPa. Dlatego też przy jednakowych wymiarach, rury z PE 100 mogą być poddawane większemu ciśnieniu roboczemu niż z PE 80. Rury poddano obróbce skrawaniem, a mianowicie struganiu na strugarce wzdłużnej. Proces skrawania był przerywany a parametry skrawania tzn. posuw, głębokość i szybkość skrawania dobrano tak, aby temperatura podczas obróbki nie podnosiła się

na tyle, aby miało to wpływ na zmianę stopnia krystaliczności. Rury ścięto w taki sposób, aby była możliwość pobrania próbek z każdego miejsca ścianki rury (rys. 1). Miejsca pobrania próbek pokazano na rysunku 2. Do badań wykorzystano także dwie wytłoczyny bezpośrednio po wyjściu z głowicy wyciągarki, z których to jedną ochłodzono wodą, a drugą pozostawiono na powietrzu do zestalenia tworzywa (rys. 3).

3. METODYKA BADAŃ

W badaniach określono stopień krystaliczności (rur oraz tworzywa wyjściu z głowicy wyciągarki), twardość oraz zbadano strukturę rur w ich przekroju poprzecznym.



Rys. 4. Kalorymetr Phox DSC 200 PC firmy Netzsch

Fig. 4. phox Calorimeter DSC 200 PC Netzsch

Badanie stopnia krystaliczności wykonano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (ang. Differential Scanning Calorimetry – DSC). Pomiar polegał na wyznaczeniu różnicy między strumieniem ciepła (mocą) płynącym do próbki badawczej i do próbki odniesienia w odniesieniu do temperatury oraz czasu. Podczas badania próbka badawcza i próbka odniesienia podlegają kontrolowanemu programowi zmian temperatury [14]. Badanie stopnia krystaliczności wykonano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC z wykorzystaniem urządzenia firmy Netzsch (rys. 4) zgodnie z normą [15]. Próbkę miały postać nieregularnych wycinków o wielkości około 1 mm. Wykonano jeden pomiar dla każdej z pięciu stref rury.

Badanie twardości przeprowadzono metodą wciskania kulki zgodnie z normą PN-EN ISO 2039-1. Twardość zbadano z wykorzystaniem twardościomierza kulkowego zaopatrzonego w kulkę o średnicy $5 \pm 0,05$ mm. Twardość badano bezpośrednio na wycinku rur w okolicy

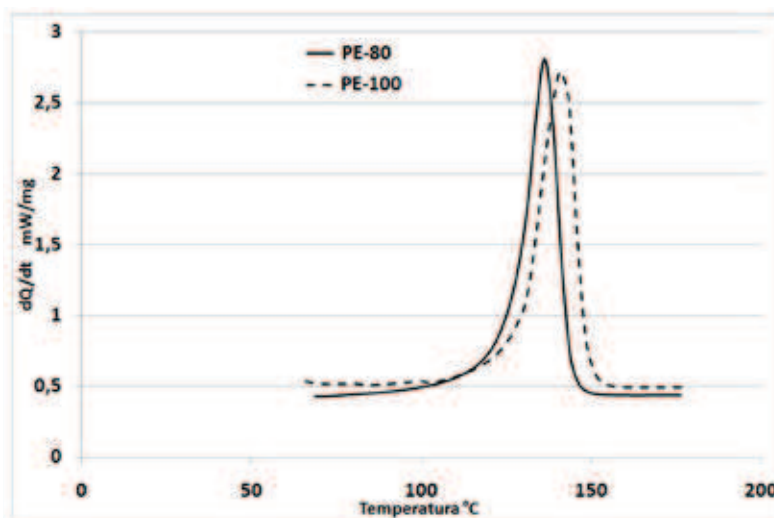
miejsca z którego pobrano próbki do badań stopnia krystaliczności (rys. 2). Wykonano serie pomiarów składające się z 10 prób, wyniki uśredniono stosując średnią arytmetyczną.

Badania mikroskopowe przeprowadzono w świetle przechodzącym spolaryzowanym przy użyciu mikroskopu optycznego Nikon Eclipse E200. Preparat stosowany do obserwacji miał postać wycinka o grubości $25 \mu\text{m}$ i pozyskany był z rury do gazu („żółtej”).

4. WYNIKI BADAŃ ORAZ ICH ANALIZA

4.1. BADANIE STOPNIA KRYSTALICZNOŚCI POLIETYLENU METODĄ RÓŻNICOWEJ KALORYMETRII SKANINGOWEJ (DSC)

Z uwagi iż próbki miały podobne cechy zamieszczono przykładowy uzyskany wykres krzywej DSC dla próbki numer 1 z rur PE-80 oraz PE-100.



Rys. 5. Przykładowy wykres DSC dla próbki nr 1 z PE-HD (PE-80 i PE-100)

Fig. 5. Sample DSC trace for a sample 1, HD-PE (PE-80 and PE-100)

Po analizie wykresów DSC dla badanych próbek stwierdzono stosunkowo niewielkie różnice wynoszące ok. 6% stopnia krystaliczności dla odpowiednich warstw ścianek rur, wytłoczyny bez chłodzenia oraz wytłoczyny chłodzonej wodą.

Na rysunku 6 przedstawiono wyniki pomiaru stopnia krystaliczności w różnych miejscach ich przekroju.

Można zauważyć, iż większe różnice ok 7% w stopniu krystaliczności pomiędzy poszczegól-



Rys. 6. Porównanie stopnia krystaliczności przewodów rurowych.

Fig. 6. Comparison of the degree of crystallinity of the pipes.



Rys. 7. Porównanie stopnia krystaliczności wytłoczn (chłodzonych wodą i bez chłodzenia)

Fig. 7. Comparison of the degree of crystallinity pomace (water-cooled and without cooling)

nymi warstwami występują w rurach do wody PE-80. W rurach do przesyłu gazu różnice są mniejsze i wynoszą maksymalnie 5%. W obu badanych przypadkach największą wartość stopnia krystaliczności stwierdzono w wewnętrznych warstwach (Próbka 2, 3 i 4). Wewnętrzne ścianki wszystkich rur (Próbka 1) charakteryzują się ponadto wyższą wartością stopnia krystaliczności niż ścianki zewnętrzne (Próbka 2). Jest to wywołane intensywniejszym chłodzeniem zewnętrznej warstwy z wykorzystaniem czynnika chłodzącego (wody), podczas gdy ścianka wewnętrzna chłodzona jest powietrzem. Można również zauważyć, iż ogólnie rury PE-100 mają większą

wartość stopnia krystaliczności we wszystkich poszczególnych przekrojach od rur PE-80.

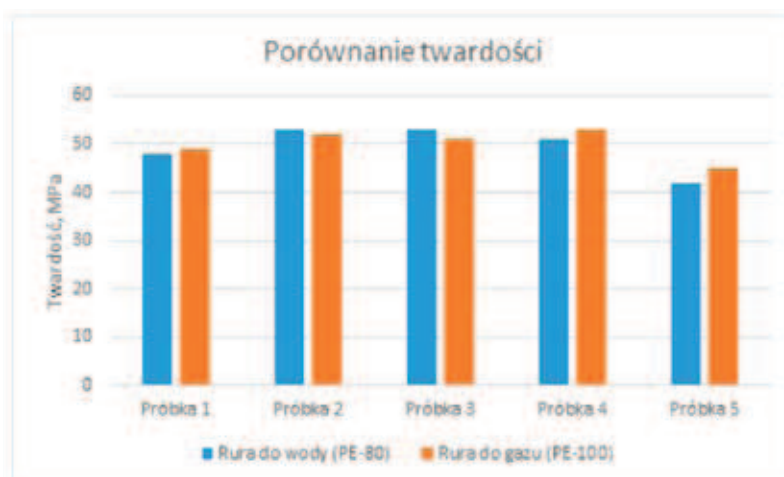
Na rysunku 7 przedstawiono porównanie stopnia krystaliczności dla wytłoczn z PE-80 i PE-100 chłodzonych bezpośrednio po opuszczeniu głowicy wyciążarki wodą i powietrzem.

Na podstawie pomiarów stopnia krystaliczności zauważyć można, że stopień krystaliczności wytłoczyny chłodzonej powietrzem w porównaniu z wytłoczoną chłodzoną wodą jest znacznie wyższy i wynosi ok 5%. Związane jest to z lepszą krystalizacją polietylenu podczas powolnego ochładzania powietrzem niż podczas intensywnego chłodzenia wodą. Zależność

tę można zauważyć również w rurach. Ogólnie, wpływ rodzaju zastosowanego polietylenu wysokiej gęstości na twardość jest mniejszy niż wpływ sposobu chłodzenia wytłoczyny.

4.2. BADANIE TWARDOŚCI

Wyniki badań twardości rur przedstawiono na wykresie (rys. 8) z dokładnością $\pm 3\%$.



Rys. 8. Porównanie twardości rur w różnych miejscach w ich przekroju

Fig. 8: Comparison of the hardness of pipe at different locations in the cross-sectional

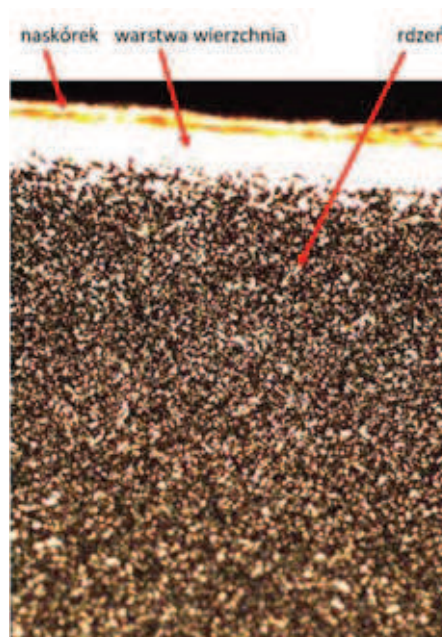
Z przeprowadzonych pomiarów wywnioskować można iż największą twardością charakteryzowała się warstwa wewnętrzna rury (próbki 2, 3 i 4). Warstwy zewnętrzne miały mniejszą twardość, szczególnie warstwa chłodzona wodą (próbka 5), gdzie intensywne ochładzanie tworzywa spowolniło krystalizację. Różnice w twardości dla poszczególnych warstw są większe dla rur z PE-80, analogicznie jak miało to miejsce w przypadku badania stopnia krystaliczności tworzywa.

4.3. BADANIE MIKROSKOPOWE

Badania mikroskopowe przeprowadzono w celu zaobserwowania różnic w strukturze rur, określenia wielkości naskórka, warstwy wierzchniej i wielkości sferolitów w rdzeniu. Przykładowy uzyskany obraz mikroskopowy przekroju poprzecznego rury przedstawiono na rysunku 9.

Na podstawie analizy rysunku 9 można zauważyć, iż w przekroju poprzecznym rury występują trzy zasadnicze strefy: naskórek, warstwa wierzchnia, oraz rdzeń. Rozmiar krystalitów

w rdzeniu wytłoczyny jest mniejszy w kierunku warstwy wierzchniej i większy w obszarze zestawiając się nadłużej. W rdzeniu (Próbki 2, 3 i 4) wielkość krystalitów jest stała.



Rys. 9. Morfologia przekroju rury PE-100 (powiększenie 300x)

Fig. 9. Morphology of cross-PE-100 (magnification 300x)

5. PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań można wykazać, że temperatura chłodzenia ma wyraźny wpływ na stopień krystaliczności tworzywa oraz na twardość uzyskanych wyrobów. Rury wytłaczane z PE-HD charakteryzują się większą o około 7% wartością stopnia krystaliczności a tym samym większą o około 5% twardością w obszarze rdzenia. Krystaliczność warstw zewnętrznych oraz ich twardość zależna jest w dużej mierze od warunków ochładzania. Intensywne ochładzanie tworzywa niższą temperaturą (20 °C) z udziałem wody sprzyja zahamowaniu wzrostu sferolitów, co skutkuje większym udziałem fazy amorficznej w tworzywie i w rezultacie mniejszą twardością. Mniej intensywne ochładzanie powietrzem w temperaturze otoczenia (20 °C) przyczynia się do zwiększenia twardości na skutek dłuższego czasu rozrostu sferolitów. Różnice te są jednak stosunkowo niewielkie i nie powinny wpływać w sposób istotny na właściwości użytkowe rur, głównie ich odporności na ciśnienie wewnętrzne. Chłodzenie wodą pozwala na bardziej wydajną a zatem i ekonomiczną produkcję, oraz zapobiega powstawaniu niedokładności wykonania, np. zapadaniu się pod wpływem grawitacji niezestalonej wytłoczyny. Twardość warstwy zewnętrznej może być istotnym czynnikiem ze względu na możliwość zarysowań podczas transportu rur i ich montażu, szczególnie rur do przesyłu paliw gazowych. W tym celu jednak coraz częściej stosuje się też rury wielowarstwowe o zwiększonej odporności na pękanie PE-100RC (ang. Resistance to Crack), pozwalające na przesył gazów pod ciśnieniem 1 MPa. W badaniach mikroskopowych zaobserwowano podobną strukturę dla obu rur. W obu przypadkach rozmiar krystalitów w obszarze rdzenia wytłoczyny jest mniejszy w kierunku warstwy wierzchniej i większy w obszarze środkowym przekroju rury. Badania mikroskopowe nie mogą zatem służyć określeniu stopnia krystaliczności, mogą jednak dać wgląd na rozkład struktury krystalicznej wewnątrz wytłoczyny.

LITERATURA

1. Przygocki W., Włochowicz A.: Uporządkowanie makrocząsteczek w polimerach i włóknach, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
2. Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne, wprowadzenie do technologii i zastosowania, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
3. Łączyński B.: Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i własności, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1982.
4. Gałęski A.: Przemieszczenia i splątania makrocząsteczek w krystalizacji polimerów o giętkich łańcuchach, Polimery, Nr 7–8, Vol 42, 1997, s. 432–440.
5. Bartczak Z., Gałęski A.: Odształcenia plastyczne polimerów częściowo krystalicznych: polietylen dużej gęstości (PE-HD), Polimery, Nr. 6, 1996, s. 321–333.
6. Supaphol P., Spruiell J.E.: Regime crystallization in syndiotactic polypropylenes: Re-evaluation of the literature data, Polymer 41(3) 2000, s. 1205–1216.
7. Piórkowska E.: Krystalizacja sferolityczna polimerów – modelowanie i symulacja komputerowa, Polimery 2001, nr 5, s. 323.
8. Piórkowska E.: Thermal Effect Due to Polymer Crystallization, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, 1997, s. 1015–1028.
9. Sajkiewicz P.: Kinetyka krystalizacji polimerów, Polimery 2001, nr 11–12, s.768.
10. Koszul J., Suberlak O.: Podstawy fizykochemii i właściwości polimerów, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
11. Sikora R.: Przetwórstwo tworzyw polimerowych podstawy logiczne, formalne i terminologiczne, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.
12. Pusz A., Michalik K.: Ocena wpływu stopnia krystaliczności na właściwości wytrzymałościowe przewodów rurowych wykonanych z polietylenu wysokiej gęstości. Materiały polimerowe. Praca zbiorowa. Pod red. Józefa Koszkula i Elżbiety Bociągi. Politechnika Częstochowska, CWA Regina Poloniae, 2008, s. 165–174.
13. Pusz A. Michalik K.: Badanie rozkładu własności tworzywa ścianki rur z polietylenu dużej gęstości (PEHD) na podstawie próby rozciągania udarowego. Przetwórstw Tworzyw 4 (lipiec – sierpień) 2012, s. 345.
14. Danley R. L.: New heat flux DSC measurement technique, Thermochemica Acta 395, 2003, s. 201–208.
15. Polska norma: PN-EN ISO 11357–1 Tworzywa sztuczne. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) Część 1 Zasady ogólne.

Publikację przyjęto do druku: 16.06.16