

تأثیر پارامترهای فرایند بر روی در صد فیوژن و خواص مکانیکی لوله های PVC سخت

شرکت پرنگار پلاستیک اسپادانا

تهیه کننده : سهیلا غلامعلی پور

خرداد ماه 1391

## چکیده :

در این مقاله تأثیر تغییر دما و سرعت مارپیچ بر روی میزان فیوژن<sup>1</sup> و خواص مکانیکی لوله PVC سخت تولید شده با اکسترودر دو پیچه بررسی شده است. آزمون DSC و رئومتر برای بررسی میزان ژل شدن PVC استفاده شده است. تنش تسلیم حساس به میزان فیوژن نمی باشد در حالی که حداکثر مقاومت ضربه سقوط وزنه ، مقاومت ضربه پاندولی ناچ دار و ازدیاد طول در نقطه شکست در فیوژن متوسط دیده شد است. مقاومت ترکیبگی کوتاه مدت (برست) با افزایش میزان فیوژن افزایش می یابد در حالی که فشار هیدروستاتیک برای لوله های با میزان فیوژن مختلف، مقدار بهینه دارد.

## مقدمه :

PVC به عنوان مهمترین ترموپلاستیک در تولید لوله های تحت فشار استفاده می شود. اگر چه فرایند پذیری PVC بسیار سخت بوده و بسته به شرایط فرایند می تواند رفتار چقرمه یا شکننده داشته باشد اما مقاومت عالی در برابر خوردگی ، مقاومت کششی بالا و سختی بالای این پلیمر منجر به مناسب بودن این لوله ها برای انتقال آب می باشد.

مطالعات بسیاری روی ارتباط بین پارامتر های فرایند و خواص محصول انجام شده است. نتایج نشان می دهد در صد ژل شدن PVC لینک بین پارامترهای فرایند و خواص محصول را برقرار می کند. PVC مورفولوژی بسیار مختلفی از خود نشان می دهد. ذرات پودر PVC دارای شکل نامرتب و با قطر  $100\text{m}-150\mu\text{m}$  می باشند. هر دانه پودر حاوی تعداد زیادی ذرات اولیه با قطر  $\mu\text{m}$  2-1 می باشد این ذرات اولیه به طور ضعیف به یکدیگر چسبیده اند و منجر به تخریب ذرات پودر می شوند.

برای رسیدن به خواص مکانیکی خوب بایستی ذرات اولیه بهبود یابند و به یکدیگر فشرده شوند. در این صورت مرز بین ذرات اولیه از بین رفته و منجر به ایجاد شبکه سه بعدی از زنجیره های پلیمری و ایجاد شبکه کریستالی اولیه و ثانویه می شود. به این فرایند ژل شدن یا فیوژن PVC گفته می شود که در فرایند تولید در اثر دما و فشار و تنش انجام می شود.

مطالعات نشان می دهد که افزایش میزان ژل شدن منجر به بهبود خواص مکانیکی می شود. از سال 1970 لوله های PVC با استفاده از اکسترودر دو پیچه ناهمسو تولید می شود. Jansson و Terseius در مطالعات خود نشان می دهند که حداکثر مقدار مقاومت ضربه و مقاومت در برابر شکست در درصد ژل 50٪ اتفاق می افتد. در حالی که مقاومت در برابر فشار داخلی با افزایش درصد ژل به طور پیوسته افزایش می یابد. درصد ژل در لوله های تولید شده با دمای  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  تا  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$  ، 10 تا 75٪ می باشد. Benjamin در مطالعات خود نشان می دهد که خواص مکانیکی لوله PVC در درصد ژل 60٪ بهینه می شود. به طور کلی نتایج نشان می دهد که درصد ژل 50-70٪ منجر به بهبود خواص مکانیکی لوله از جمله مقاومت ضربه و سختی می

<sup>1</sup> fusion

گردد. از میان تکنیک های موجود برای شناسایی درصد ژل ، آنالیز حرارتی یا DSC روش مناسبی برای محاسبه درصد ژل می باشد. نتایج حاصل از DSC با نتایج رئومتری که روش مناسبی جهت نشان دادن میزان درصد ژل می باشد تصدیق می گردد.

اثر تغییرات دمای اکسترودر در میزان درصد ژل بسیار قابل توجه می باشد. همچنین سرعت مارپیچ در اکسترودرهای دو مارپیچ تأثیر قابل توجهی در میزان درصد ژل دارد. هدف این مقاله بررسی اثر دما و سرعت اکسترودر در میزان درصد ژل و در نتیجه خواص مکانیکی می باشد. به منظور حذف اثر روان کننده ها در درصد ژل ، فرمولاسیون به صورت ثابت در نظر گرفته خواهد شد.

## آزمایش

PVC مورد استفاده در فرمولاسیون دارای 65 K-value و جرم مولکولی وزنی  $M_w=90000$  و جرم مولکولی عددی  $M_n=40000$  تولید شده در پتروشیمی آبادان می باشد. دمای ذوب واکس  $100-102\text{ }^\circ\text{C}$  و متوسط اندازه ذرات کربنات کلسیم  $3\text{ }\mu\text{m}$  می باشد.

## اختلاط و اکستروژن

150 kg پودر PVC در یک میکسر Cincinnati با حجم 250 لیتر به مدت 20 دقیقه میکس می گردد تا زمانی که دمای ترکیب به  $120\text{ }^\circ\text{C}$  درجه برسد. سپس مخلوط به میکسر سرد انتقال داده می شود. لوله هایی با قطر 110 mm و ضخامت 3/2 mm با یک اکسترودر دو مارپیچ با سرعت 50rpm اکسترودر می گردد. دمای مذاب در زونهای اکسترودر  $174\text{ }^\circ\text{C}$  ،  $184\text{ }^\circ\text{C}$  ،  $194\text{ }^\circ\text{C}$  و  $204\text{ }^\circ\text{C}$  می باشد. برای بررسی اثر تغییرات سرعت مارپیچ ، لوله ها با سرعت 70 و 90 rpm در دمای مذاب  $184\text{ }^\circ\text{C}$  اکسترودر می شوند. نمونه های لوله پس از رسیدن اکسترودر به شرایط ثابت نمونه برداری می شوند.

## روش آزمون:

### فیوژن

در این تحقیق از روش DSC بر پایه گرمای ذوب و رئومتر موئین بر اساس افت فشار در اثر عبور از دای استفاده می شود.

آزمون DSC از  $25\text{ }^\circ\text{C}$  تا  $240\text{ }^\circ\text{C}$  برای نمونه هایی با وزن 10mg که از مرکز لوله نمونه برداری شده با سرعت  $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$  تحت نیتروژن انجام می شود. سه اندازه گیری DSC برای محاسبه میزان متوسط فیوژن لازم است. در هر آزمون DSC مقدار تغییر

آنتالپی بر حسب J/g به دست می آید. به منظور محاسبه درصد فیوژن تغییر آنتالپی پودر فرایند نشده به عنوان درصد فیوژن 0 % و تغییر آنتالپی برای لوله اکستروود شده در دمای 204 °C و سرعت 50rpm به عنوان درصد فیوژن 100% در نظر گرفته می شود. حدود 10 g پودر فرایند نشده یا لوله اکستروود شده خرد شده در یک ظرف با قطر 9/6mm به وسیله پیستون فشرده می شود. نمونه ها به مدت 15 min در دمای 140 °C نگه داشت می شود سپس با استفاده از پیستون با سرعت 20 mm/min اکستروود می شوند.

مقدار افت فشار پودر فرایند نشده به عنوان 0% فیوژن و افت فشار لوله اکستروود شده با دمای 204 °C و سرعت 50rpm به عنوان 100% فیوژن در نظر گرفته می شود. میزان درصد فیوژن از متوسط سه اندازه گیری افت فشار به دست می آید. درصد فیوژن نمونه های لوله با استفاده از فرمول زیر به دست می آید.

$$Fusion\ level\ (\%) = \frac{V_S - V_{min}}{V_{max} - V_{min}} \times 100 \quad (1)$$

که  $V_S$  انرژی گرماگیر یا افت فشار نمونه می باشد.  $V_{max}$  ماکزیمم انرژی گرماگیر یا افت فشار نمونه می باشد و  $V_{min}$  انرژی گرماگیر یا افت فشار پودر اولیه می باشد.

برای بررسی اثر فرمولاسیون بر روی درصد فیوژن نمونه هایی با درجه فیوژن مختلف که از نمونه پودر اولیه به دست آمده تهیه می گردد. مخلوط پودر به یک میکسر با دمای 180 °C منتقل می گردد و پس از رسیدن به دمای مورد نظر تخلیه می گردد. دما با سرعت 10 °C/min افزایش می یابد. پودر پس از خنک کاری توسط رئومتر آنالیز می گردد.

### مقاومت ضربه

مقاومت ضربه لوله با دو روش اندازه گیری می شود.

#### 1) آزمون سقوط وزنه<sup>2</sup>:

---

<sup>2</sup> falling weight

این آزمون در دمای °C 23 با استفاده از دستگاه سقوط ورزنه انجام می شود. یک وزنه 10kg از ارتفاع های مختلف روی حداقل 10 نمونه از لوله سقوط می کند ارتفاعی که منجر به شکست نمونه می شود مد نظر قرار می گیرد. نتایج به صورت انرژی ضربه بر حسب ژول بیان می شود. این روش بر اساس استاندارد BS 3505 می باشد.

## **(2) تست مقاومت ضربه پاندولی شکاف دار (notched charpy) :**

این آزمون بر اساس استاندارد DIN 53453 در دمای °C 23 بر روی نمونه هایی که به صورت محوری با ابعاد mm 50×6×3.2 از لوله بریده شده انجام می گردد. یک شکاف روی شکل به عمق 0.5 mm روی دیواره خارجی لوله ایجاد می گردد. پاندول 0.5 ژول برای شکست نمونه ها استفاده می شود.

### تست کشش :

تنش تسلیم و ازدیاد طول در نقطه شکست بر اساس استاندارد ISO6259 بر روی نمونه نوع 3 که از طول لوله بریده می شود در دمای °C 23 و با سرعت کشش 5 mm/min انجام می شود. مقدار متوسط تنش تسلیم با استفاده از 6 اندازه گیری به دست می آید.

### فشار هیدروستاتیک کوتاه مدت :

این تست بر اساس استاندارد ISO 1167 در دمای °C 23 انجام می شود. فشار داخلی با فرمول زیر محاسبه می شود.

$$P = 2 \times \sigma \times \frac{e_{min}}{d_{em} - e_{min}} \pi r^2 \quad (2)$$

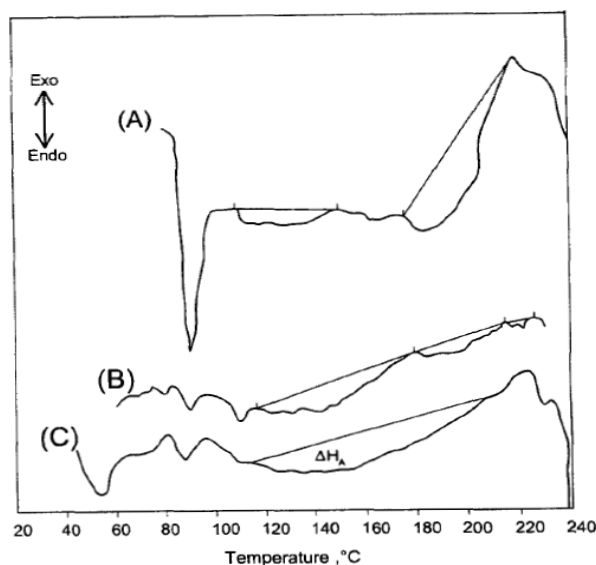
P فشار بر حسب MPa ،  $\sigma$  تنش ،  $e_{min}$  مینیمم ضخامت دیواره بر حسب mm ،  $d_{em}$  قطر خارجی متوسط بر حسب mm می باشد. کلیه نمونه ها بایستی در فشار محاسبه شده به مدت یک ساعت بدون افت فشار و یا تغییر ابعاد باشند. در این آزمون فشار برای رسیدن به میزان تنش 42MPa تنظیم می گردد.

### مقاومت در برابر فشار هیدروستاتیک داخلی (مقاومت برست) :

تست برست در دمای °C 23 و بر اساس استاندارد DIN 53758 انجام می شود. در این تست فشار داخلی لوله افزایش می یابد به طوری که در مدت 2 دقیقه ترکیدگی در لوله اتفاق بیفتد. با استفاده از فشار ترکیدگی مقدار تنش هیدروستاتیک از فرمول 2 به دست می آید. نتیجه ثبت شده مقدار متوسط سه اندازه گیری را نشان می دهد.

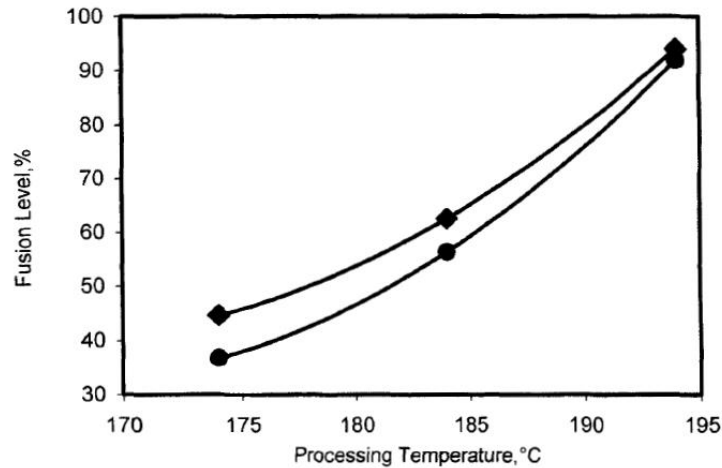
## نتایج :

نتایج DSC پودر اولیه و دو نمونه لوله که در دماهای مختلف اکستروود شده اند در شکل 1 نشان داده شده است. سطح آنالیزی گرماگیر با افزایش دمای فرایند افزایش می یابد. در صد فیوژن نمونه لوله ها که با استفاده از روش های DSC و رئومتری محاسبه شده است در دماهای مختلف در شکل 2 نشان داده شده است. هر دو روش نتایج یکسانی را نشان می دهد و با افزایش دمای فرایند درصد ژل افزایش می یابد. با تغییر سرعت مارپیچ نیز دو روش نتایج یکسانی نشان می دهد که در شکل 3 نشان داده شده است. در صد فیوژن به دست آمده در این حالت پایین تر است که نشان می دهد افزایش دما نسبت به سرعت اکستروودر اثر بیشتری بر درصد فیوژن دارد که دلیل آن کاهش زمان اقامت و جذب گرمای کمتر در اثر افزایش سرعت اکستروودر می باشد. درصد فیوژن در روش رئومتری بالاتر از روش DSC است که به دلیل ننگ داشتن نمونه در دمای بالا در دستگاه باشد.

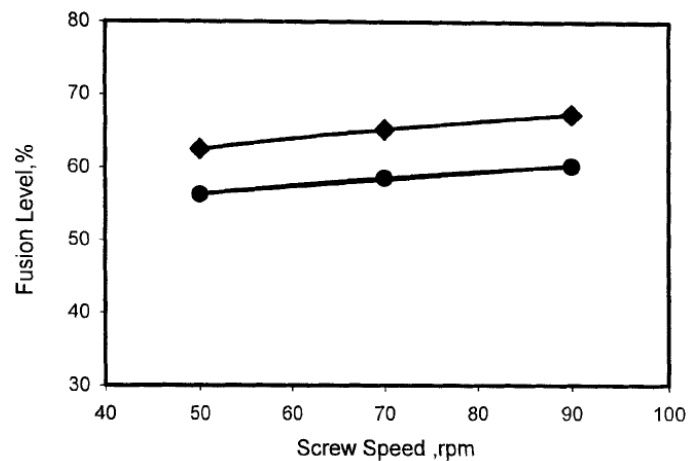


شکل 1 نمودار DSC (A) پودر فرایند نشده (B) لوله فرایند شده در دمای  $174^{\circ}\text{C}$  و سرعت 50rpm (C) لوله فرایند شده در دمای  $204^{\circ}\text{C}$  و سرعت

50rpm

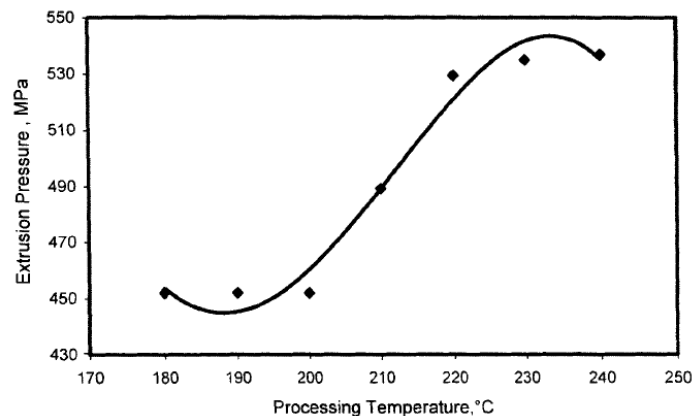


شکل 2. تغییرات درصد فیوژن با دمای فرایند در سرعت 50rpm DSC • رنومتري ◆



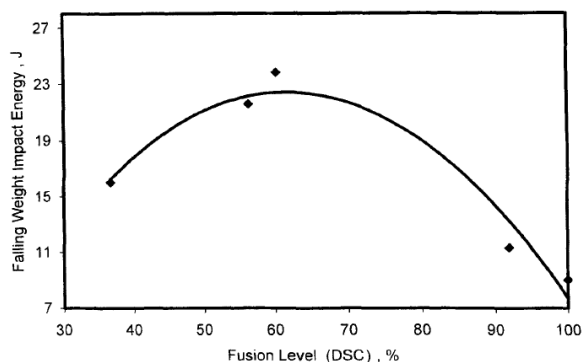
شکل 3. تغییرات درصد فیوژن با سرعت پیچه در دمای 180°C فرایند DSC • رنومتري ◆

منحنی درصد فیوژن پودر اولیه بر با استفاده از فشار اکستروژن کپیلاری بر حسب افت دما که در شکل 4 نشان داده شده است به دست می آید. یک نمودار S شکل مشاهده می شود که دارای مقدار مینیمم می باشد و سپس افزایش می یابد و به مقدار ماکزیمم در دمای 235 °C می رسد. در دماهای بالاتر پلیمر شروع به تخریب کردن و فشار اکستروژن کاهش می یابد. مقادیر مینیمم و ماکزیمم فشار به ترتیب 0 و 100% فیوژن را نشان می دهد. این نمودار، نمودار استاندارد فیوژن است اما برای محاسبه درصد فیوژن لوله های اکستروود شده نمی توان از آن استفاده کرد. کامل شدن فیوژن مواد فرایند شده در اکستروودر به دماهای بالاتر شیفت می کند که به دلیل سخت بودن اندازه گیری دمای واقعی فرایند و متفاوت بودن مکانیزم ژل شدن با توجه به تاریخچه مکانیکی - حرارتی داده شده به مواد توسط فرایند است.



شکل 4. منحنی رئومترى نمونه هاى فرايند شده در نرم کننده برابندر

مقایسه فرايند میکسینگ در برابندر و اکسترودر توسط Terselius انجام شده است. در حالى که دانه ها در میکسر برابندر كاملا شکسته می شود در اکسترودر حتى پس از کامل شدن فرايند ذرات كاملا خرد نشده اند. فیوژن در میکسر برابندر با توجه به مکانيسم تجمع انجام می شود. در حالى که در فرايند اکستروژن فشرده سازی ذرات و متراکم کردن آنها مکانيسم فیوژن می باشد. بنابراین بيان فیوژن به عنوان ژل شدن تنها مربوط به فرايند هاى خاص می باشد. ارتباط بين مقاومت ضربه سقوط آزاد و پاندولى و درصد فیوژن نشان می دهد یک مقدار ماکزيمم برای مقاومت ضربه در هر دو حالت وجود دارد (شکل 5 و 6) در هر دو حالت مقاومت ضربه مقدار مقاومت ضربه ماکزيمم در درصد فیوژن 60٪ مشاهده می شود. مطالعات Benjamin و Terselius نیز مقادير ٪ 60 و ٪ 50-60 را به ترتيب نشان می دهد.



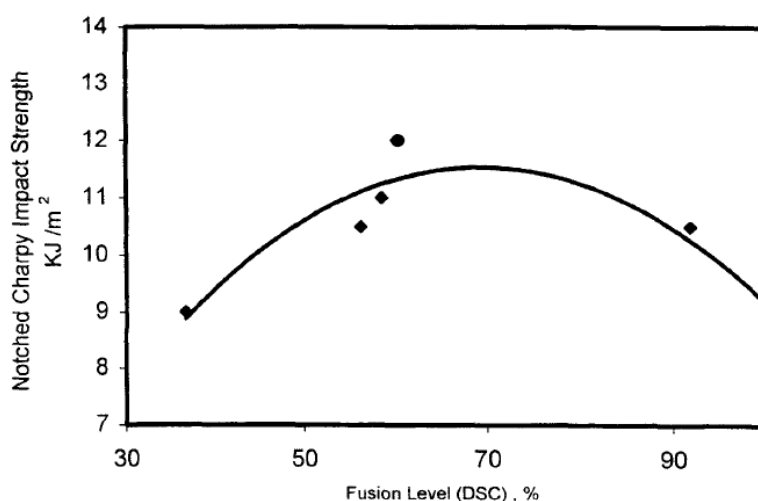
شکل 5. تغييرات مقاومت ضربه سقوط وزنه با درصد فیوژن

Terselius و همکارانش نشان دادند که مقاومت ضربه پاندولى در دماهاى متوسط افزایش می يابد و در دماهاى بالا کاهش می يابد. نتايج مشابهی توسط Calvert و همکارانش برای مقاومت ضربه پاندولى و ایزوتوپ نمونه هاى شکاف دار به دست آمد.



مقاومت ضربه نمونه های بدون شکاف رفتار مواد قبل از شروع ترک را نشان می دهد. مقاومت ضربه نمونه های شکاف دار مقاومت در برابر رشد ترک را نشان می دهد. افزایش مقاومت ضربه نمونه های شکاف دار مقاومت در برابر رشد ترک را نشان می دهد که با افزایش درهم رفتگی و چسبیدگی زنجیرهای پلیمری در درصدهای فیوژن بالا قابل توجیه است.

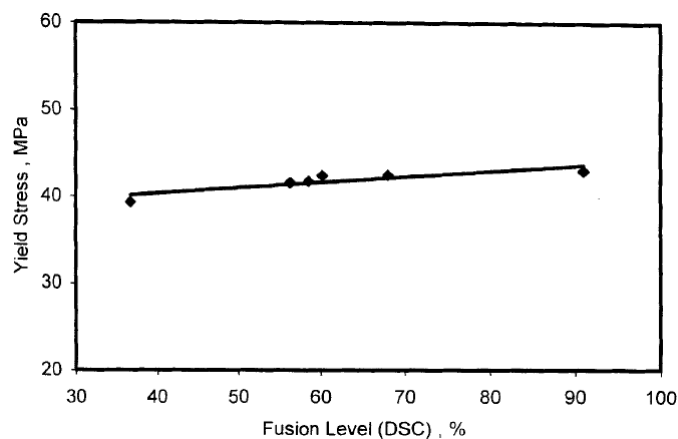
افزایش امکان تغییر شکل که در محل های خالی امکان پذیر است و همچنین تنش موضعی در نواحی ضعیف بین ذرات نمونه دلیل مشاهده ماکزیمم مقاومت ضربه در درصد های فیوژن متوسط می باشد. تشکیل حفره ها به دلیل وجود ذرات اولیه و تنش موضعی اخیرا بررسی شده است. اختلاف ابعاد نمونه ها، روش آزمون و مکانیزم شکست و فرمول مورد استفاده برای بررسی اثر درصد فیوژن بر روی مقاومت ضربه بایستی در نظر گرفته شود.



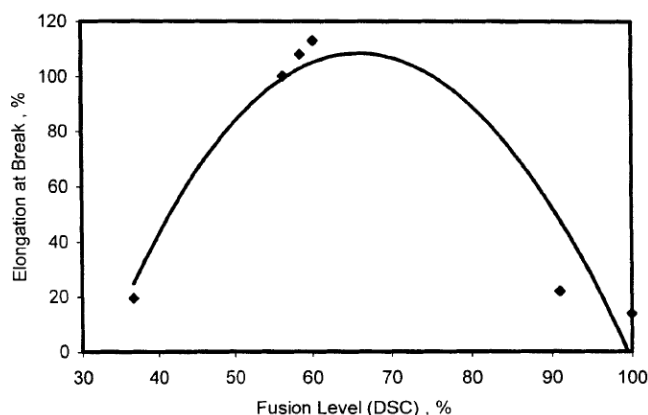
شکل 6. تغییرات مقاومت ضربه پاندولی<sup>3</sup> شکاف دار<sup>4</sup> با درصد فیوژن

نتایج حاصل از بررسی ازدیاد طول در نقطه شکست و درصد فیوژن در شکل 7 و 8 نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد در حالی که تنش تسلیم نسبت به درصد فیوژن غیرحساس است، ازدیاد طول در نقطه پارگی در درصد فیوژن 60٪ یک مقدار ماکزیمم نشان می دهد. نتایج مشابهی توسط COVAS و همکارانش برای شیت های PVC به دست آمده است. تسلیم مربوط به فرایند استراحت مولکولها می باشد. از آنجایی که ازدیاد طول در نقطه پارگی به چقرمگی ترکیب مربوط می شود نتایج مشابه نتایج مربوط به مقاومت ضربه که در شکل 5 و 6 نشان داده شده می باشد.

<sup>3</sup> charpy  
<sup>4</sup> notched



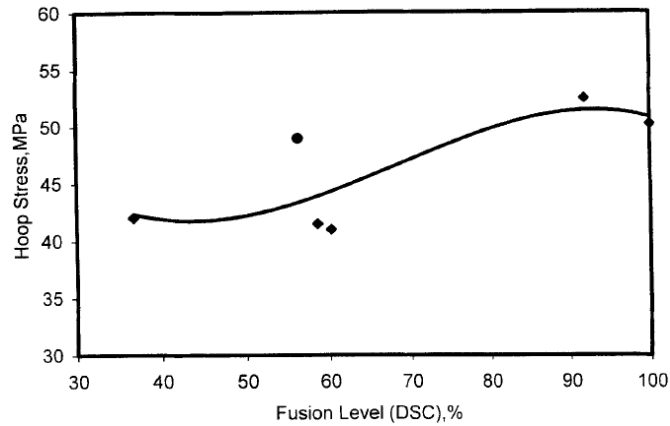
شکل 7. تغییرات تنش تسلیم با درصد فیوژن



شکل 8. تغییرات ازدیاد طول در نقطه پارگی با درصد فیوژن

آزمون مقاومت هیدروستاتیک کوتاه مدت کلیه نمونه ها در تنش 42 Mpa در مدت زمان 1 ساعت انجام شد که کلیه نمونه ها بدون تغییر در ابعاد و بدون افت فشار بودند. زمان کوتاه و شرایط آزمون مورد استفاده در این تحقیق ممکن است برای شناسایی نقیصه در لوله کافی نباشد.

شکل 9 نتایج آزمون مقاومت ترکیبگی نمونه لوله ها را نشان می دهد. همه نمونه ها به صورت شکننده دچار شکست می شوند. مقاومت در برابر فشار آب داخلی با افزایش میزان فیوژن افزایش می یابد. افزایش به صورت خطی نیست و نمی توان نتایج به دست آمده را برون یابی کرد که به دلیل پراکندگی نتایج در درصد های فیوژن پایین است که منجر به نامشخص بودن شیب منحنی می گردد. یک توضیح برای نتایج مشاهده شده می تواند تغییرات در تاریخچه حرارتی و برشی ترکیب مورد استفاده باشد. نتایج مشابهی برای مقاومت هیدروستاتیک 1000 ساعته گزارش شده که افزایش مقاومت هیدروستاتیک با افزایش درصد فیوژن را نشان می دهد که در درصد های بالا با افزایش درصد فیوژن تقریباً ثابت می شود.



شکل 9. تغییرات تنش حلقوی<sup>۵</sup> با درصد فیوژن

#### نتیجه :

نتایج بالا به صورت زیر جمع بندی می شود.

- 1- درصد فیوژن نسبت به تغییرات دمای مذاب بسیار حساس تر از تغییرات سرعت مارپیچ است.
- 2- تنش تسلیم نسبت به تغییرات درصد فیوژن غیر حساس است.
- 3- بهینه درصد فیوژن برای فرمول مورد استفاده در این مقاله 60٪ می باشد که منجر به بهترین خواص مکانیکی از جمله مقاومت ضربه سقوط آزاد و پاندولی و همچنین ازدیاد طول در نقطه شکست می شود.
- 4- همه لوله ها در رنج درصد فیوژن مورد نظر تست هیدروستاتیک بلند مدت را پاس می کنند.
- 5- مقاومت در برابر ترکیدگی با افزایش درصد فیوژن افزایش می یابد.
- 6- فرایند فیوژن در یک میکسر برابندر نسبت به اکسترودر دو پیچه متفاوت است.

#### مراجع

1- Effect Of Processing Parameters On Fusion And Mechanical Properties Of A Twin – Screw Extruded Rigid PVC Pipe, M.MOGHRI, H.GARMABI, M.AKBARIAN, JOURNAL OF VINYL AND ADDITIVE TECHNOLOGY, JUNE 2003.

<sup>5</sup> hoop stress