

مواد پلی اتیلن مورد استفاده در تولید انواع مختلف لوله

پلی الفین‌ها به ویژه پلی اتیلن مزایای فراوانی نسبت به مواد سنتی از قبیل فلزات در صنعت تولید لوله دارند، از این مزایا می‌توان به وزن کمتر، مقاومت در برابر خوردگی، مقاومت در برابر اسیدها و بازها، محدوده دمای کاربری مناسب، مقاومت در برابر اشعه ماورابنفش خورشید در حضور دوده و خواص مکانیکی و حرارتی مناسب اشاره کرد [۱]. بر اساس نوع کاربری، لوله‌های پلی اتیلن را می‌توان بصورت زیر طبقه بندی نمود:

۱. لوله‌های آبرسانی
۲. لوله‌های آبیاری جانبی
۳. لوله‌های گازرسانی
۴. لوله‌های فاضلابی
۵. لوله‌های محافظ کابل برق
۶. لوله‌های کاروگیت

تفاوت اصلی مواد مختلف پلی اتیلنی از وجود شاخه‌های جانبی نشات می‌گیرد که طبیعت کلی ماده را تغییر می‌دهند. بر این اساس در کاربری‌های متفاوت، از گریدهای مختلف مواد استفاده می‌گردد. طبقه بندی مواد پلی اتیلنی بر اساس ساختار عبارتند از [۲]:

HDPE (پلی اتیلن با دانسیته بالا): پلی اتیلن با زنجیرهای خطی و با حداقل شاخه‌های جانبی مورد استفاده در لوله‌های آبرسانی و گازرسانی است. رنج دانسیته این مواد $0,941-0,965 \text{ g/cm}^3$ بوده و به دلیل تراکم و دانسیته بالا، سخت بوده و نفوذ پذیری آن حداقل می‌باشد. برای تولید مواد HDPE، کاتالیست‌های زیگلر-ناتا، متالوسنی و کاتالیست کروم-سیلیکا با روش پلیمریزاسیون رادیکالی استفاده می‌شود. با انتخاب مناسب نوع کاتالیست و کنترل شرایط دمایی و واکنش می‌توان تعداد شاخه‌های جانبی را کنترل نمود [۳]. این نوع پلی اتیلن به دلیل ویژگی‌های فیزیکی مکانیکی مناسب دارای گستره‌ی بسیار وسیعی از کاربردها در زمینه‌های پزشکی، لوازم خانگی، کشاورزی و غیره می‌باشد.

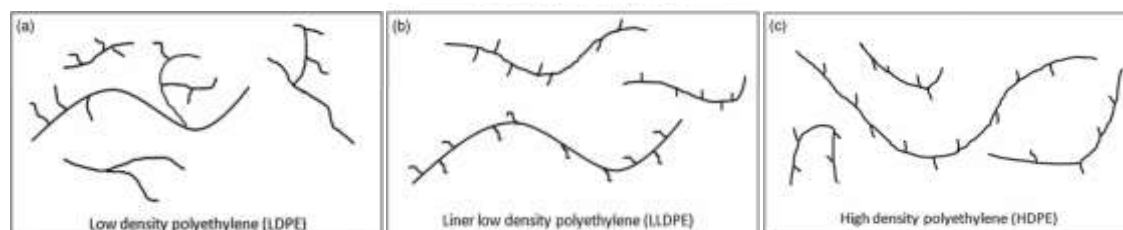
MDPE (پلی اتیلن با دانسیته متوسط): پلی اتیلن با دانسیته متوسط دارای تعدادی شاخه جانبی در زنجیره اصلی است. مقاومت این ماده در برابر رشد ترک نسبتاً خوب است و رنج دانسیته آن $0,926-0,940 \text{ g/cm}^3$ است. این مواد در لوله‌های فاضلابی کاربرد دارد.

LDPE (پلی اتیلن با دانسیته پایین): پلی اتیلن با زنجیرهای شاخه‌ای مورد استفاده در لوله‌های آبیاری جانبی دارای شاخه‌های جانبی متعددی است همین امر سبب شده است که فضای خالی ایجاد شده بین

شاخه های جانبی از تراکم زنجیرها جلوگیری کند و دانسیته مواد افت پیدا کند. محدوده دانسیته مواد LDPE، ۰٫۹۱-۰٫۹۲۵ g/cm³ است [۳]. برای ساخت لوازم خانگی، لوله های آبیاری، بسته بندی و پلاستیک های قابل انعطاف از این دسته استفاده می شود.

LLDPE (پلی اتیلن خطی با دانسیته پایین): در این مواد، تعداد زیاد زنجیر با شاخه های کوتاه برخلاف زنجیرهای LDPE، قابلیت حرکت بر روی یکدیگر بدون گره خوردگی زنجیرها را دارد و همین امر سبب استحکام کششی و ضربه بالاتر و مقاومت در برابر پارگی در LLDPE شده است. محدوده دانسیته این مواد ۰٫۹۱-۰٫۹۴ g/cm³ است [۳]. از این مواد به منظور ساخت بشکه، لوازم اسباب بازی، پلاستیک های شفاف و فیلم های گلخانه ای استفاده می شود.

XLPE (پلی اتیلن با اتصالات عرضی): پلی اتیلنی با دانسیته بالا است که بین زنجیرهای پلیمری آن اتصالات کوالانسی وجود دارد. این اتصالات عرضی توسط گرمادهی و استفاده از مواد شیمیایی یا پرتودهی منجر به شکل گیری یک شبکه سه بعدی پلیمر ترموست با وزن ملکولی بالا شده است و آن را برای کاربرد در دماهای بالا مناسب کرده است. این اتصالات عرضی زنجیرهای پلیمر را به یکدیگر متصل کرده و منجر به خواص مکانیکی و فیزیکی بهتر، استحکام بالا در برابر رشد ترک، افزایش چقرمگی، مقاومت در برابر سایش و مقاومت شیمیایی بالاتر در مقایسه با HDPE می شود. دانسیته این مواد حدود ۰٫۹۳ g/cm³ است [۴]. از این مواد برای ساخت لوله ها و اتصالات استفاده می شود.

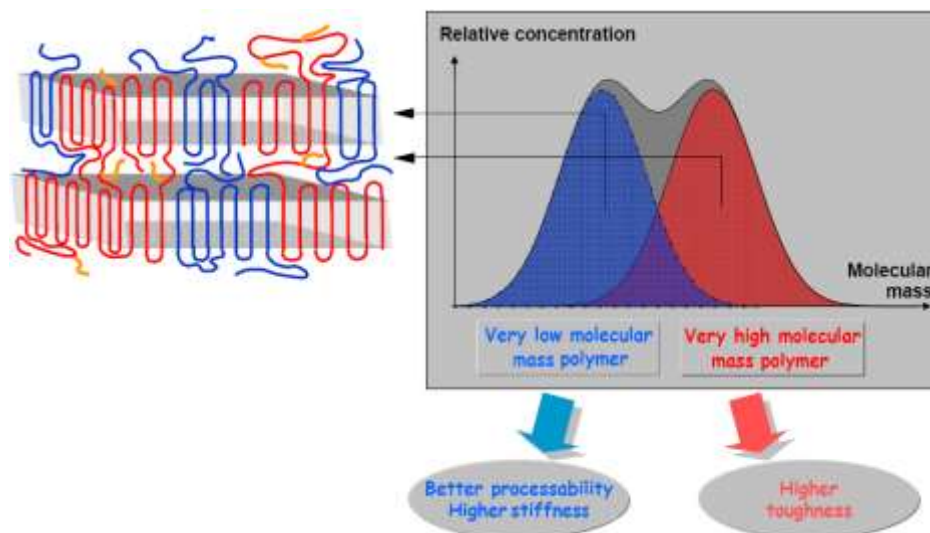


شکل ۱: ساختار زنجیرهای پلیمری انواع مختلف پلی اتیلن [۵]

جدول ۱: اطلاعات فیزیکی انواع پلی اتیلن [۲، ۶-۸]

نوع پلی اتیلن	دانسیته (g/cm ³)	MFI (g/10 min)	نقطه ذوب (°C)	مدول الاستیک (MPa)	کریستالینی
LLDPE	۰٫۹۱۰-۰٫۹۲۵	۱٫۰-۰٫۱	۱۲۱-۱۲۵	۱۰۰-۲۰۰	۳۰-۴۵%
LDPE	۰٫۹۱۵-۰٫۹۳۵	۰٫۳-۲٫۶	۱۰۶-۱۱۲	۱۰۲-۲۴۰	۴۵-۵۵%
HDPE	۰٫۹۴۱-۰٫۹۶۷	۰٫۲-۳٫۰	۱۳۰-۱۳۶	۹۶۰-۱۰۰۰	۶۰-۶۵%

مواد پلی اتیلن سنگین (HDPE) را می توان بر اساس نمودار توزیع وزن ملکولی طبقه بندی نمود. همانطور که از نمودار زیر مشهود است، وزن ملکولی بیشتر پلیمرها منجر به چقرمگی بالاتر می شود چراکه درگیری زنجیرها در لاملاهای مختلف بیشتر می باشد، از طرف دیگر وزن ملکولی پایین تر منجر به فرآیند پذیری بهتری می شود [۹].



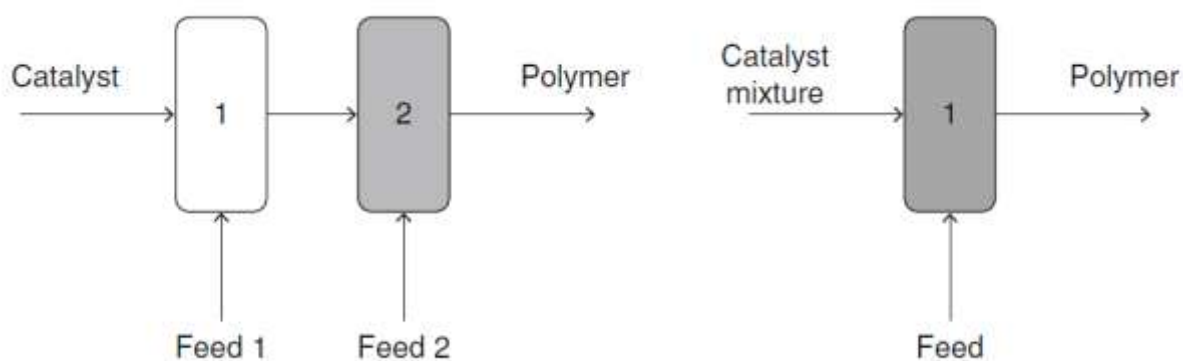
شکل ۲: توزیع وزن ملکولی پلی اتیلن سنگین [۹]

مواد پلی اتیلنی که برای ساخت لوله های انتقال آب و یا گاز استفاده می شوند باید بتوانند در طول ۵۰ سال مدت استفاده، فشار بالا را تحمل کنند و دچار نقص نشوند. بدین منظور پلی اتیلن هایی با توزیع وزن ملکولی دوقله ای مناسب است [۹].

زنجیرهای پلیمری در پلی اتیلن نیاز دارند که یک سد محکمی در برابر سیالات باشند تا بتوانند فشار بالا را متحمل شوند به همین دلیل زنجیرها باید ساختار کریستالی داشته باشند و فضای لازم برای نفوذ را به حداقل برسانند. استفاده از پلی اتیلن با دانسیته بالا در صنعت آبرسانی به دلیل همین امر می باشد. زنجیرهای پلیمری با طول مشخص منجر به شکل گیری لاملاهای کریستالی می شوند [۹].

اما حضور لاملاهای کریستالی به تنهایی کافی نیستند زیرا موادی که شامل زنجیرهای ملکولی متراکم با وزن ملکولی پایین است، به مرور زمان دچار شکست می شود زیرا که لاملاهای کریستالی تحت تنش شروع به حرکت می کنند و لوله در طول دچار شکست می شود. به منظور تحمل تنش در طول مدت زمان استفاده، لاملاها باید به یکدیگر متصل شده و گره خوردگی هایی بینشان ایجاد شود. این گره خوردگی توسط زنجیرهای بلند پلیمر که آمورف هستند رخ می دهد [۹].

پلی اتیلن‌هایی که برای ساخت لوله های فشار قوی استفاده می‌شوند باید دارای دو نوع زنجیر پلی اتیلنی باشند، زنجیرهای کوتاه هموپلیمری که ساختار لاملا را تشکیل می‌دهند و زنجیرهای بلند که آمورف هستند و شامل تعدادی کومونومر می‌باشند. به بیانی دیگر پلی اتیلن برای این کاربرد باید BIMODAL (دو قله‌ای) باشد. دو روش برای دستیابی به پلی اتیلن دو قله‌ای وجود دارد؛ (۱) چند راکتوری (۲) چند کاتالیستی، در روش اول از یک فرآیند دو مرحله‌ای با استفاده از یک کاتالیست ولی در ۲ راکتور استفاده می‌شود درحالی‌که روش دوم شامل مخلوطی از کاتالیست‌ها در یک راکتور است [۱۰].



شکل ۳: روش‌های تولید پلی اتیلن دو قله‌ای [۱۰]

انواع مختلف مواد پلی اتیلن با دانسیته بالا [۱۱]:

PE63: این مواد دارای خواص مکانیکی پایین و دانسیته کم هستند به همین دلیل لوله‌هایی که با این مواد تولید می‌شوند دارای ضخامت بالایی هستند که این امر موجب مصرف بیشتر مواد شده و توجیه اقتصادی ندارد. از طرفی حداقل استحکام لازم این مواد در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد و در طول ۵۰ سال پایین است (MRS=۶,۳ مگاپاسکال). اخیراً استفاده از مواد PE63 در ساخت لوله‌های پلی اتیلنی منسوخ شده است. با این وجود در برخی مکان‌ها از این مواد برای ساخت لوله‌های فاضلابی استفاده می‌شود.

PE80: با پیشرفت در صنعت لوله، تولیدکنندگان دریافتند که با افزایش دانسیته مواد می‌توان لوله‌های محکم‌تر ولی با ضخامت پایین‌تر تولید نمود. این لوله‌ها با ضخامت کمتر نسبت به مواد PE63 تحمل بار بیشتری دارند و می‌توان از آن‌ها برای انتقال آب با فشار بالا استفاده کرد. این مواد نسبت به مواد PE100 خواص مکانیکی پایین‌تر، استحکام کمتر در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد در طول ۵۰ سال (MRS=۸ مگاپاسکال)، مدول کمتر، زمان آسایش بیشتر و تنش تسلیم پایین‌تری دارند. این نوع مواد به طور گسترده در لوله‌های آبرسانی، فاضلابی و لوله‌های صنعتی استفاده می‌شوند [۱۱].

PE100: این مواد به دلیل استحکام طولانی مدت بالا و با داشتن نمودار توزیع وزن ملکولی دوقله‌ای (BIMODAL) خواص مکانیکی و چقرمگی بالایی را نتیجه می‌دهند. دانسیته مواد PE100 نسبت به سایر گریدهای HDPE بالاتر است و با این مواد می‌توان لوله‌هایی با ضخامت کمتر ولی با تحمل فشار بالا تولید نمود. حداقل استحکام لازم (MRS) در لوله‌های PE100 در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد و در ۵۰ سال، ۱۰ مگاپاسکال است. این مواد به دلیل خواص مکانیکی بالا و عمر طولانی به طور گسترده در لوله‌های آبرسانی و گازرسانی استفاده می‌شوند [۱].

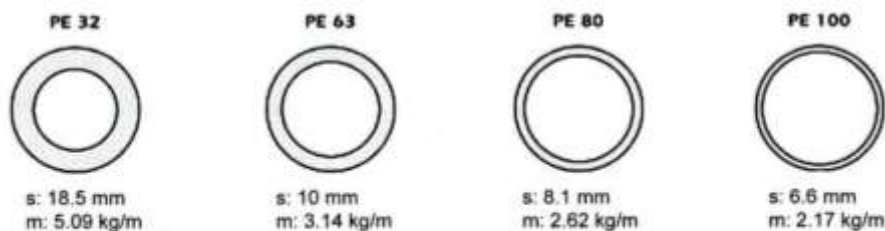
جدول ۲: مقایسه ویژگی‌های پلی اتیلن ۱۰۰ و ۸۰ [۱]

Properties	Unit	PE100	PE80
Density	Kg/m ³	959	951
Melt Flow Index	g/10 min	0.25	0.85
Modulus	MPa	1100	800
Thermal expansion	mm/m/K	0.2	0.24
Yield stress	MPa	25	19
MRS – value	MPa	10	8
Thermal stability	Min	>20	>20
Carbon black additive	%	>2	>2

مواد پلی اتیلن سنگین به دو صورت خودرنگ و مواد سفید در پتروشیمی‌های کشور تولید می‌شوند. مواد خودرنگ که به طور مستقیم در صنعت لوله‌های پلی اتیلنی مورد استفاده قرار می‌گیرد ولیکن مواد سفید باید به همراه درصدی مستربج مشکی حاوی دوده مصرف گردد که بر اساس استانداردهای موجود درصد مصرف مستربج مشکی ۵ تا ۶ درصد می‌باشد. مزیتی که مواد خودرنگ نسبت به مواد خام یا سفید دارند، مقاومت در برابر اشعه ماورابنفش نور خورشید است، دلیل افزودن مستربج مشکی نیز جلوگیری از تخریب لوله بواسطه نور خورشید است.

مواد پلی اتیلن با دانسیته پایین:

PE40, PE32: این مواد از اولین نسل‌های پلی اتیلن هستند. فشار اسمی لوله‌های تولید شده با این مواد پایین است و تنها برای کاربرد آبیاری جانبی در مزارع استفاده می‌شود. حداقل استحکام لازم برای لوله‌های تولید شده با مواد PE40 در دمای ۲۰ درجه و در مدت ۵۰ سال، ۴ مگاپاسکال و برای لوله‌های PE32، ۳٫۲ مگاپاسکال می‌باشد [۱۲].



ضخامت دیواره: S
وزن واحد متر: m

تغییرات ضخامت دیواره و وزن واحد طول لوله

شکل ۴: تغییرات ضخامت دیواره و وزن لوله با به کارگیری انواع مختلف گریدهای پلی اتیلن

جدول ۳: مقایسه حداقل استحکام لازم انواع پلی اتیلن

Raw Material Class	MRS (MPa) Value
PE 32	3.2
PE 40	4.0
PE 63	6.3
PE 80	8.0
PE 100	10.0

جدول ۴: ظرفیت تولید HDPE در پتروشیمی های ایران

PE 80		PE 100		تولید کننده
مواد سفید	مواد خودرنگ	مواد سفید	مواد خودرنگ	
ARM 5010 T3N	ARM 5010 T3B	ARM CRP 100N	ARM CRP 100B	شازند
HM 5010 T3N	HM 5010 T3B	HM CRP 100N	HM CRP 100B	جم
6366 M	-	7700 M	-	ایلام
HM 5010T3 N	-	HM CRP 100 N	-	مارون
-	-	EX3 GM 5010 T2N	-	امیرکبیر

تهیه کنندگان: دکتر سیف الله جمال پور، رکسانا معرف

مراجع:

- Zhang, Y. and P.-Y.B. Jar, *Comparison of Mechanical Properties Between PE80 and PE100 Pipe Materials*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016. **25**(10): p. 4326-4332.
- Coutinho, F.M., I.L. Mello, and C. Luiz, *Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações*. Polímeros: ciência e tecnologia, 2003. **13**(1): p. 1-13.
- Iqbal, M.A., *Polyethylene: A Crisp Overview* | Sciencemonk. com.

4. Khonakdar, H., et al., *Thermal and wide angle X-ray analysis of chemically and radiation-crosslinked low and high density polyethylenes*. Journal of applied polymer science, 2006. **100**(4): p. 3264-3271.
5. Khanam, P.N. and M.A.A. AlMaadeed, *Processing and characterization of polyethylene-based composites*. Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science, 2015. **1**(2): p. 63-79.
6. Feldman, D. and A. Barbalata, *Synthetic polymers: technology, properties, applications*. 1996: Springer Science & Business Media.
7. Hadi, A.J., G.F. Najmuldeen, and K.B. Yusoh, *Dissolution/precipitation technique for waste polyolefin recycling using new pure and blend organic solvents*. Journal of Polymer Engineering, 2013. **33**(5): p. 471-481.
8. Madhu, G., et al., *Physico-mechanical properties and biodegradation of oxo-degradable HDPE/PLA blends*. Polymer Science Series A, 201 : ()^Δ p. 57-75.
9. Paulik, C., G. Spiegel, and D. Jeremic, *Bimodal Polyethylene: Controlling Polymer Properties by Molecular Design*, in *Multimodal Polymers with Supported Catalysts*. 2019, Springer. p. 243-265.
10. Thomas, A., B.R. Mantha, and C.C. Menassa, *A framework to evaluate the life cycle costs and environmental impacts of water pipelines*, in *Pipelines 2016*. 2016. p. 1152-1163.
11. Hubert, L., et al., *Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture. II. Short-term creep of isotropic and drawn materials*. Journal of applied polymer science, 2002. **84**(12): p. 2308-2317.
12. Nezbedová, E., et al., *The applicability of the Pennsylvania Notch Test for a new generation of PE pipe grades*. Polymer Testing ,2013 .**32**(1) :p. 106-114.