

تهیه آلیاژ پلیمری مقاوم به شعله بر پایه

پلی الفینهای داخلی به منظور تولید بشقابک قابل انقباض حرارتی با پرتوهای الکترونی

یحیی، خیرخواه*؛ حسینعلی، بابایی؛ مهدی، انتظام

سازمان انرژی اتمی ایران، معاونت توسعه کاربرد پرتوها، مجتمع پژوهشی یزد

چکیده

بشقابک‌های مخصوص سرکابل‌های برق قطعات تزریقی هستند که بر روی کابل‌های فشار ضعیف تا متوسط و نیز فشار قوی به کار می‌روند و باعث افزایش طول خزش در سرکابل‌های برق می‌شوند. در این تحقیق سعی شده تا با استفاده از پلی اتیلن سبک داخلی (LDPE) و سایر افزودنیها، آمیزه‌ای ضد شعله جهت ساخت بشقابک تهیه گردد. در ابتدا آمیزه‌هایی برپایه پلی اتیلن سبک و پلی اتیلن وینیل استات (EVA) با مقادیر متفاوتی از مواد ضد شعله آماده و از آنها صفحاتی صاف تهیه شد. به منظور شبکه‌ای نمودن، صفحات با باریکه الکترونیهای 10 MeV پرتو دهی گردید، سپس خواص مکانیکی آمیزه‌ها قبل و پس از آزمون کهنگی، همچنین مقاومت آنها در برابر شعله اندازه‌گیری شد و آمیزه بهینه مشخص گردید.

کلیدواژه بشقابک، سرکابل، ضد شعله، پرتو دهی الکترونی، شبکه‌ای شدن

مقدمه

امروزه استفاده از محصولات قابل انقباض حرارتی در صنایع کابل سازی، برق و مخابرات، جهت عایقکاری محل اتصالات و محافظت آنها در برابر خوردگی افزایش یافته است. در فرآیند تولید این مواد، محصول شبکه‌ای شده در دمای بالا تحت کشش قرار می‌گیرد و در همان حالت سرد می‌گردد. در اثر جهت گیری مولکولی زنجیره‌های پلیمر، حافظه‌ای در ساختار ماده بوجود می‌آید که تنش اعمال شده در هنگام کشش را حفظ می‌کند. آزاد شدن این تنش محبوس در اثر اعمال حرارت، باعث برگشت این مواد به حالت اولیه می‌گردد که از همین ویژگی برای عایق کاری محل اتصالات استفاده می‌شود. پلی الفینها و کopolymerهای آنها به عنوان پلیمرهای حافظه‌دار برای تولید محصولات قابل انقباض توسط حرارت بکار می‌روند. وجود نواحی کریستالی در این مواد، باعث حفظ ساختار منبسط شده و ایجاد حافظه در به خاطر سپردن شکل اولیه این محصولات می‌شود [۱-۳]. ضعف پلی اتیلن در کاربردهای صنعتی تحت دمای بالا پایداری حرارتی نسبتاً پایین آن است که این نقیصه با شبکه‌ای کردن تاحدی قابل جبران است. مقاومت پلی الفینها در برابر شعله را می‌توان با استفاده از مواد شیمیایی تاخیر دهنده شعله بهبود بخشید. این مواد با مکانیسمهای مختلف مقاومت ماده در برابر شعله را افزایش می‌دهند. بعضی از آنها مانند Al(OH)_3 و Mg(OH)_2 نمی‌سوزند و به صورت گرماگیر تجزیه شده و آب تولید می‌کنند. گونه‌ای دیگر نظیر هالیدهای مختلف مستقیماً به ساختار شیمیایی پلیمر وارد شده و با آزاد سازی ترکیبات هالوژن دار در طول احتراق، نه تنها نرخ آزاد سازی حرارت را کاهش می‌دهند بلکه با رادیکالهای آزاد، ترکیب شده و با مصرف آنها واکنش احتراق را کند می‌کنند [۴-۷].

بشقابک قطعه‌ای است که نصب آن روی سرکابل‌های برق باعث افزایش طول خزش می‌شود. شکل ۱ نمونه‌ای از بشقابک را نشان می‌دهد. جهت تولید این محصول ابتدا توسط دستگاه مخلوط‌کن آمیزه‌هایی با درصدهای مختلف از پلی اتیلن سبک، پلی اتیلن وینیل استات و مواد ضد شعله تهیه شد. به کمک دستگاه پرس از این آمیزه‌ها صفحاتی تهیه گردید که با باریکه الکترونیهای 10 MeV در گستره دز جذبی 120 تا 170

کیلوگری پرتودهی شد. سپس خواص مکانیکی آمیزه‌ها از قبیل استحکام کششی، درصد ازدیاد طول و سختی قبل و بعد از پرتودهی، همچنین شاخص حدی اکسیژن^۱ مطابق با *ASTM D2۸۶۳* نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت و ترکیب درصد بهینه افزودنیها با در نظر گرفتن خواص مذکور تعیین گردید. لازم به ذکر است که برای انتخاب مواد اولیه و دستیابی به ترکیب درصد بهینه از مرجع مشخصات مواد بشقابک استفاده شده است. جدول ۱ حداقل خواص لازم در تهیه آمیزه مناسب را نشان می‌دهد.

جدول ۱: مشخصات فنی بشقابک

Property	Unit	Value
Tensile	Mpa	Min ۱۰
Ultimate elongation	%	Min ۳۰۰
Hardness		Min ۴۵ shore D
Tensile after aging(at ۱۳۶°C for ۱۶۸ hrs)	Mpa	Min ۸
Elongation after aging(at ۱۳۶°C for ۱۶۸ hrs)	%	Min ۲۰۰
Color read content	%	Min ۲
Limiting Oxygen Index (LOI)	%	۲۴



شکل ۱: نمونه‌هایی از بشقابک

۱- Limiting Oxygen Index (LOI)

روش کار

در این تحقیق از پلی اتیلن سبک تزریقی با شاخص جریان مذاب ۲۲ گرم بر ۱۰ دقیقه تولیدی پتروشیمی لاله ، پلی اتیلن وینیل استات ۱۸٪، مستریچ رنگی قرمز و ضد اکسند ایرگانوکس ۱۰۱۰ استفاده شد. از تری اکسید آنتیموان و دکابرومودی فنیل اتر به منظور مقاوم کردن آمیزه‌ها در برابر شعله و همچنین از کلسیم استئارات بعنوان روان کننده استفاده گردید. شاخص جریان مذاب نمونه‌ها با استفاده از دستگاه (Zwick ۴۱۰۰) *Extrusion Plastometer* تعیین شد [۸]. برای اختلاط اولیه مواد از دستگاه مخلوط کن دو بازویی و برای شکل دهی نمونه‌ها به صورت صفحه از دستگاه پرس هیدرولیکی استفاده گردید. میزان استحکام کششی و درصد افزایش طول نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کشش هیوا دردمای محیط اندازه گیری شد. در ادامه سختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سختی سنج، مطابق با *Shore D* تعیین گردید. شاخص حدی اکسیژن نمونه‌ها توسط دستگاه *Flammability Tester* و میزان شبکه‌ای شدن با آزمون ژل مطابق با *ASTM D2۷۶۵* اندازه گیری شد. شبکه‌ای کردن نمونه‌ها با استفاده از باریکه الکترونهای MeV ۱۰ حاصل از دستگاه شتابدهنده الکترون مدل *Rhodotron TT2۰۰* انجام شد. همچنین خواص مکانیکی نمونه‌ها پس از آزمون کهنگی حرارتی^۲ در شرایط دمایی $136^{\circ}C$ به مدت $168 h$ اندازه گیری گردید. در ابتدا با استفاده از دستگاه مخلوط کن از مواد اولیه سه آمیزه در دمای $170^{\circ}C$ و دور $80 rpm$ تهیه شد و سپس توسط دستگاه پرس هیدرولیکی در دمای $170^{\circ}C$ و فشار $100 bar$ صفحاتی به ضخامت ۲ میلیمتر تهیه گردید. سپس خواص مکانیکی و شاخصهای جریان مذاب نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۲ ترکیب درصد سه آمیزه اولیه و خواص آنها قبل از پرتو دهی را نشان می دهد.

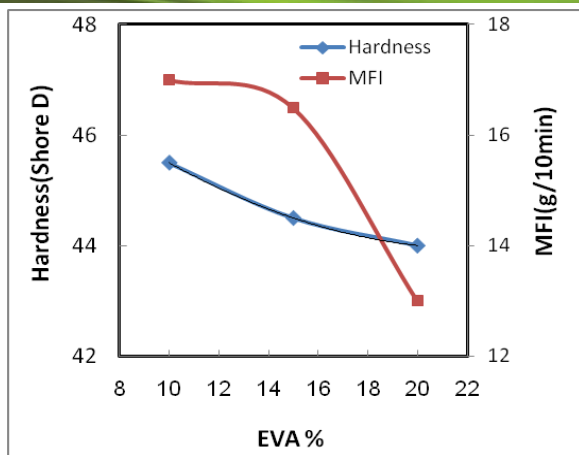
جدول ۲: ترکیب درصد سه آمیزه اولیه و خواص آنها قبل از پرتو دهی

شماره آمیزه	پلی اتیلن سبک (%)	اتیلن وینیل استات (%)	مستریچ رنگی (%)	Tensile (Mpa)	Ultimat elongation (%)	Hardness (shore D)	MFI (g/1·min)
۱	۸۸	۱۰	۲	۱۵	۴۷۰	۴۵/۵	۱۷
۲	۸۳	۱۵	۲	۱۳/۲	۴۸۳	۴۴/۵	۱۶/۵
۳	۷۸	۲۰	۲	۱۱	۵۰۲	۴۴	۱۳

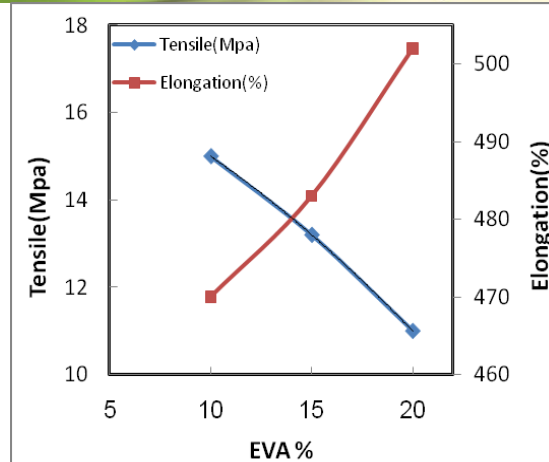
نتایج

نتایج ارائه شده در جدول ۲ نشان می دهد که تمامی آمیزه‌ها از نظر خواص مکانیکی قبل از پرتو دهی مطلوب می باشند. از نظر خاصیت شاخص جریان مذاب تفاوت‌هایی مشاهده می گردد و منطقی آن است که آمیزه‌ای انتخاب شود که از شاخص جریان بیشتری برخوردار است بنابراین آمیزه شماره ۱ به عنوان آمیزه مناسب مورد نظر است اما از آنجایی که شاخص جریان مذاب آمیزه شماره ۱ و ۲ نزدیک به هم بوده و آمیزه شماره ۲ بدلیل داشتن *EVA* بیشتر و در نتیجه منعطف تر، قابلیت شبکه‌ای شدن بیشتر و نیز قابلیت جذب فیلر بیشتر را دارد [۹]. لذا آمیزه شماره ۲ بعنوان آمیزه مطلوب انتخاب و سایر بررسی‌ها برای آن انجام می شود.

۲- Thermal aging



شکل ۳: اثر اتیلن وینیل استات بر سختی و شاخص جریان مذاب



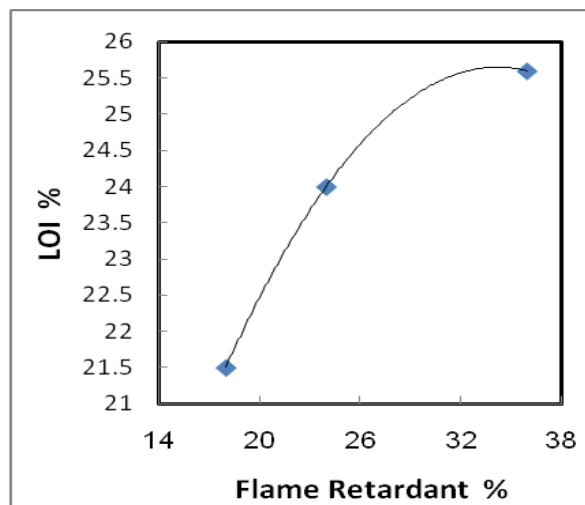
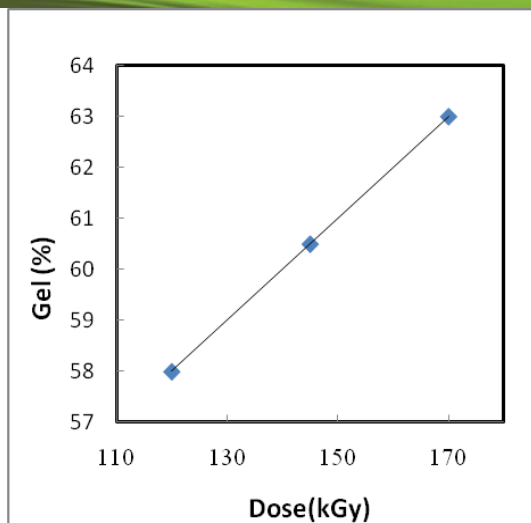
شکل ۲: اثر اتیلن وینیل استات بر استحکام کششی و افزایش طول

در ادامه به منظور مقاوم نمودن آلیاژ حاصل نسبت به شعله از مواد ضد شعله Sb_2O_3 و $DBDPE$ به نسبت وزنی دو به یک و نیز از آنتی اکسیدانت بمقدار ۰/۵ درصد برای حفظ خواص آمیزه پس از آزمون کهنگی حرارتی استفاده شد. جدول ۳ ترکیب درصد افزودنیها را نشان می دهد.

جدول ۳: ترکیب درصد سه آمیزه حاوی مواد ضد شعله

شماره آمیزه	پلی اتیلن سبک (%)	اتیلن وینیل استات (%)	مستریچ رنگی (%)	آنتی اکسیدانت (%)	مواد ضد شعله (%)	کلسیم استئارات (%)
۴	۶۵/۵	۱۵	۲	۰/۵	۱۵	۲
۵	۵۶/۵	۱۵	۲	۰/۵	۲۴	۲
۶	۴۴/۵	۱۵	۲	۰/۵	۳۶	۲

با توجه به اینکه در این قسمت هدف افزایش مقاومت آمیزه نسبت به اشتعال است، لذا آزمون LOI بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. در شکل ۴ میزان LOI آمیزه‌های فوق برحسب درصد افزایش مواد بازدارنده شعله نشان داده شده است. در نتیجه آمیزه‌ای که حد اقل LOI مورد نظرها دارد آمیزه شماره ۵ است و این فرمولاسیون برای ادامه مسیر انتخاب شد.



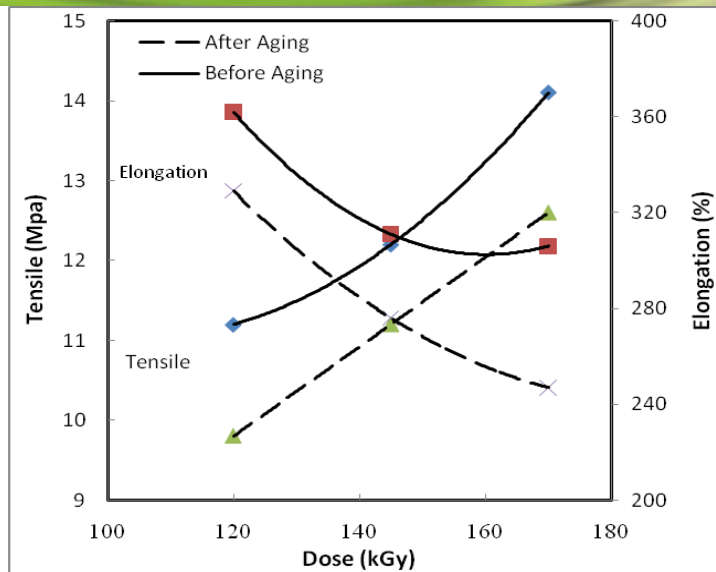
شکل ۴: اثر میزان مواد بازدارنده شعله بر شاخص حدی اکسیژن
شکل ۵: میزان شبکه‌ای شدن آمیزه شماره ۵ در دزهای مختلف

از آنجایی که خواص جدول ۱ مربوط به محصول بشقابک و یا عبارتی آمیزه بشقابک پس از پرتودهی می‌باشد. به همین منظور آمیزه شماره ۵ در محدوده دز جذبی ۱۷۰-۱۲۰ کیلوگری با باریکه الکترونیهای MeV ۱۰ پرتودهی شد. جدول شماره ۴ خصوصیات آمیزه شماره ۵ در دزهای متفاوت پرتودهی، قبل و بعد از آزمون پیری را بیان می‌کند.

جدول ۴: ترکیب درصد سه آمیزه حاوی مواد ضد شعله

بعد از آزمون کهنگی		قبل از آزمون کهنگی		درصد ژل (%)	دز جذبی (kGy)	آمیزه شماره ۵
Ultimat Elongation (%)	Tensile (Mpa)	Ultimat Elongation (%)	Tensile (Mpa)			
۳۲۹	۹/۸	۳۶۲	۱۱/۲	۵۸	۱۲۰	
۲۷۶	۱۱/۲	۳۱۱	۱۲/۲	۶۰/۵	۱۴۵	
۲۴۷	۱۲/۶	۳۰۶	۱۴/۱	۶۳	۱۷۰	

شکل ۶ میزان استحکام کششی و درصد افزایش طول آمیزه شماره ۵ را قبل و بعد از آزمون پیری در دزهای مختلف نشان می‌دهد. مطابق نمودارهای ۶ و ۵ با افزایش دز جذبی استحکام کششی و درصد ژل افزایش یافته است. مقایسه نتایج با داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهد که استحکام کششی، درصد افزایش طول تا پارگی و درصد ژل در حد قابل قبولی قرار دارد. و آمیزه شماره ۵ در دز جذبی 145 kGy از سختی و استحکام کششی قابل قبولی در حالت قبل و بعد از آزمون کهنگی حرارتی برخوردار است، بنابراین آمیزه شماره ۵ بعنوان آمیزه مناسب انتخاب گردید.



شکل ۶: میزان استحکام کششی و درصد افزایش طول قبل و بعد از آزمون کهنگی

به منظور آزمایش آمیزه انتخابی در شرایط عملیاتی و رفع مشکلات و نقایص موجود در فرآیند تزریق، پرتودهی و انبساط، باید مقدار ۱۰ کیلوگرم از آمیزه شماره ۵ توسط دستگاه اکسترودر دوپیچ به شکل گرانول تهیه شود و با استفاده از دستگاه تزریق، بشقابک مورد نظر تولید گردد. جهت شبکه‌ای کردن، محصول (بشقابکها) با باریکه الکترونیهای 10 MeV در دز جذبی 145 kGy پرتودهی شدند. پس از آن برای عمل انبساط لازم است که بشقابکها در آون تحت دمای 160 تا 170 درجه سانتی‌گراد بمدت ۵ تا ۶ دقیقه پیش گرم شوند و سپس نمونه‌ها در داخل دستگاه انبساط کننده، منبسط شدند.

بحث و نتیجه‌گیری

با افزایش دز جذبی میزان استحکام کششی و درصد شبکه‌ای شدن افزایش می‌یابد این در حالیست که با تشکیل اتصالات عرضی درصد ازدیاد طول و شاخص جریان مذاب کاهش یافته و سختی نمونه‌ها تغییر چندانی نکرده است. همچنین با افزایش مواد ضد شعله، شاخص اکسیژن خواهی افزایش یافته ولی خواص مکانیکی سیر نزولی دارد. بنابراین با انتخاب مواد، افزودنیها و دز جذبی مناسب امکان کسب حداقل خواص لازم مطابق جدول ۱ جهت تولید بشقابکهای حرارتی فراهم می‌شود.



مراجع

۱. H.A. Khonakdar, J. Morshedean, U. Wagenknecht, "An Investigation of Chemical Crosslinking Effect on Properties of High-Density Polyethylene", *Polymer*, Vol. ۴۴, PP. ۴۳۰۱-۴۳۰۹, ۲۰۰۳.
۲. S. Dadbin, M. Frounchi, M. Haji Saeid, F. Gangi, "Molecular Structure and Physical Properties of E-Beam Crosslinked Low-Density Polyethylene for Wire and Cable Insulation Applications", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. ۸۶, No. ۸, pp. ۱۹۵۹-۱۹۶۹, ۲۰۰۲.
۳. Gheysari, J., Behjat, A., "Radiation Crosslinking of LDPE and HDPE with ۵ and ۱۰ MeV Electron Beams", *European Polymer Journal*, ۳۷, PP. ۲۰۱۱-۲۰۱۶, ۲۰۰۱.
۴. A.A. Basfar, "Flammability of radiation cross-linked low density polyethylene as an insulating material for wire and cable", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. ۶۳, PP. ۵۰۵-۵۰۸, ۲۰۰۲.
۵. S.R. Chowdhury, J.K. Mishra, C.K. Das, "Study of Heat Shrinkability and Flame Retardancy of Poly(ethylene vinyl acetate) /Epichlorohydrin Blends", *Macromol. ater. Eng.* ۲۸۶, ۲۴۳-۲۴۷, ۲۰۰۱.
۶. L. Yu, W. Wang, W. Xiao, "The effect of decabromodiphenyl oxide and antimony trioxide on flame retardation of ethylene-propylene-diene copolymer/polypropylene blends", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. ۸۶, PP. ۶۹-۷۳, ۲۰۰۴.
۷. F. Carpentier, S. Bourbigot, M. L. Bras, R. Delobel, M. Foulon, "Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. ۶۹, PP. ۸۳-۹۲, ۲۰۰۰.
۸. ASTM D۱۲۳۸, "Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer", ۱۹۹۵.
۹. M.Faker, M.K.Razavi Aghjeh, M.Ghaffari, S.A.Seyyedi "Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends"