

مطالعه و بررسی خواص الکتریکی پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE) و نانو کامپوزیت

پلی اتیلن - خاک رس شبکه ای شده توسط اشعه الکترونی و روش شیمیایی

محمد امین شامخی*، حمید رضا مولایی

فارس، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سروستان، دانشکده مهندسی پلیمر

چکیده

شبکه ای نمودن پلی اتیلن با دانسیته بالا و نانو کامپوزیت پلی اتیلن - خاک رس ابتدا توسط اشعه الکترونی با انرژی بالا (EB) انجام شد و سپس هر دو نوع نمونه توسط دی کیومیل پراکسید (DCP) شبکه ای گردیدند و با آنالیزهای متعدد تاثیر نوع شبکه ای نمودن پلیمر و ارتباط آن با خواص الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور میزان محتوای ژل نمونه ها توسط استخراج با حلال تعیین گردید و آزمایش میزان شبکه ای شدن نمونه ها توسط دستگاه مانایی دمایی انجام شد. نتایج نشان می دهد که در محتوای ژل یکسان خواص الکتریکی پلیمرهای شبکه ای شده توسط دو روش، متفاوت می باشند. همین نتایج در مورد ارتباط خواص الکتریکی مانند مقاومت حجمی، ثابت دی الکتریک و استحکام دی الکتریک با میزان محتوای ژل برای نمونه های حاوی نانو خاک رس، بدست آمد

واژه های کلیدی: نانو کامپوزیت پلی اتیلن-خاک رس — DCP - شبکه ای کردن با EB

-مقدمه:

اولین اقدام برای شبکه ای کردن پلی اتیلن و ایجاد اتصالات عرضی، در دهه ی ۱۹۴۰ در انگلیس انجام گرفت [۵-۱]. واکنش های شبکه ای کننده از طریق ایجاد پیوندهای عرضی بین زنجیرها و ایجاد ساختار شبکه ای سه بعدی باعث تبدیل شدن پلیمر به ماده ای غیر محلول و غیر قابل ذوب می شود.

۲. آزمایش ها

۲-۱. مواد

پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE) گرید ۴۴۰۰۵ و $MFI = 0.55$ و دانسیته $d = 0.944$ از شرکت پتروشیمی اراک و بندر امام و پلی اتیلن گرافت شده با مالئیک اندرید ساخت شرکت Admer و خاک رس اصلاح شده (Cloisite، 15 \AA) ساخت شرکت Sothern Clay آمریکا که فاصله بین لایه های آن 15 \AA می باشد، استفاده شد. عامل شبکه ای کننده DCP با دانسیته $d = 1.02$ و درصد خلوص ۹۸٪ از شرکت GMBH آلمان تهیه گردید. در تعیین کسر ژل نمونه ها همچنین از حلال زایلن و آنتی اکسیدان ۲۲۴۶ Cyanox ساخت شرکت کیمیا صنعت استفاده شد.

۲-۲. تجهیزات و تهیه نانو کامپوزیت

جهت تهیه اختلاط پلیمر، سازگار کننده و خاک رس ابتدا نانو کامپوزیت پلی اتیلن -خاک رس ۱۰٪ تهیه و سپس با رقیق سازی با پلیمر، نمونه های نانو کامپوزیت پلی اتیلن خاک رس ۴٪ و ۶٪ تهیه شد. این عمل

در دستگاه مخلوط کن داخلی ساخت شرکت Brabender, Germany انجام شد. دمای دستگاه برای نمونه‌های فاقد نانو خاک رس 145°C و برای دیگر نمونه‌ها 170°C تنظیم شد. عمل اختلاط ابتدا با سرعت (RPM) کم شروع و در مرحله رقیق سازی به سرعت حداکثر دور رسانده شد. در نمونه‌های حاوی عامل شبکه ای کننده شیمیایی DCP، این ماده در حین اختلاط اضافه شد. نانو کامپوزیت های ساخته شده سپس توسط دستگاه پرس گرم (Dr. Collin) به صورت ورقه با ضخامت 0.1 ± 0.2 mm در آمدند. نمونه‌های حاوی DCP زیر پرس در دمای 195°C پخت شدند و نمونه‌های فاقد آن تحت تابش اشعه الکترونی قرار گرفتند.

نمونه‌های پلی اتیلن تحت تابش با دوز ۵۰ تا ۳۰۰ KGy و سرعت دوز (Dose Rate) یکسان قرار گرفتند. جهت پرتو دهی از یک دستگاه شتابدهنده الکترون مدل TT200 نوع رودوترون با انرژی ۱۰Mev و حداکثر جریان ۸ mA استفاده شد.

۲-۳ بررسی خواص

کسر ژل نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D ۲۷۵۶ توسط استخراج تعیین گردید. جهت انجام آزمایش‌هاست از آن مخصوص با مدل (UT 6050HS Heraeus Germany) و استاندارد DIN 57472 part602 VDE 0472 استفاده گردید. به این منظور نمونه‌های دمبل شکل درون آن مانای دمایی تحت یک بار ثابت در دمای 200°C قرار گرفتند و درصد ازدیاد طول بعد از ۱۵ دقیقه مورد اندازه گیری قرار گرفت. جهت انجام کلیه خواص الکتریکی تمامی نمونه‌ها برای مدت ۲۴ ساعت درون دسیکاتور قرار گرفتند. مقاومت حجمی توسط دستگاه Teraohmmeter ceast و طبق استاندارد ASTM D-257 انجام گردید. اندازه گیری ضریب اتلاف و ثابت دی الکتریکی نمونه‌ها توسط دستگاه (ANDO ELECTRIC TRS-10T, (ANDO ELECTRIC Company, Japan) و طبق استاندارد ASTM D-150 انجام گردید. اندازه گیری ولتاژ شکست توسط دستگاه (P/N 6135.053, CEAST Company; Italy) و طبق استاندارد-ASTM D-149 اندازه گیری گردید

۳-نتایج: پلیمرهای قابل شبکه ای شدن که جهت عایق های سیم و کابل مورد استفاده قرار می گیرند، شامل پلی اولفین ها، فلئورو پلیمرهای مخصوص و الاستومرها می باشند. فرایند شبکه ای شدن توسط اشعه با فرایند شبکه ای شدن شیمیایی از دو دیدگاه متفاوت است: ۱- شبکه ای شدن توسط اشعه در حالت غیر مذاب رخ می دهد در حالیکه شبکه ای شدن شیمیایی در حالت مذاب رخ می دهد. ۲- در فرایند شبکه ای شدن شیمیایی به علت ورود مواد قطبی نظیر رادیکال های حاصل از تجزیه DCP که ماهیت قطبی دارند انتظار می رود که خواص الکتریکی با نمونه های شبکه ای شده

توسط اشعه الکترونی که پیوندها بیشتر ماهیت کربن - کربن دارند متفاوت باشد. جهت بررسی چنین خواصی نمونه های مختلف تحت عملیات شبکه ای شدن شیمیایی و اشعه ای قرار گرفته و سپس نمونه های دارای محتوای ژل یکسان مورد بررسی خواص الکتریکی قرار گرفتند. به این منظور ۵ نمونه از فرمولاسیون هایی که دارای محتوای ژل یکسان بودند انتخاب شدند و اثر خواص الکتریکی روی آنها بررسی گردید. نمونه های انتخاب شده دارای محتوای ژل یکسان در جدول ۱ و ۲ ارائه شده اند.

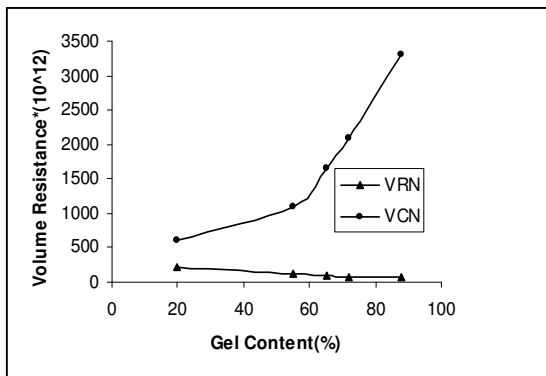
۳-۱- آزمون Hot set (مانایی دمایی) و کسر ژل

جهت اطمینان از اینکه نمونه های انتخاب شده دارای میزان شبکه ای شدن یکسان می باشند ، نمونه ها توسط آزمون Hot set مورد آزمایش قرار گرفتند و مشخص شد که نمونه های ارائه شده در جداول ۱ و ۲ در محتوای ژل یکسان دارای ازدیاد طول (۱۵-۱۰ min) یکسان هستند. ازدیاد طول بدست آمده توسط نمونه های مختلف در جدول های ۱ و ۲ گزارش شده است. نمونه های نشان داده شده با علامت R، نمونه های شبکه ای شده با اشعه می باشند و نمونه های نشان داده شده با علامت C، نمونه های شبکه ای شده با عامل شیمیایی می باشند. در این میان نمونه های نشان داده شده با RN و CN نمونه های نانوکامپوزیت شبکه ای شده توسط اشعه و روش شیمیایی می باشند.

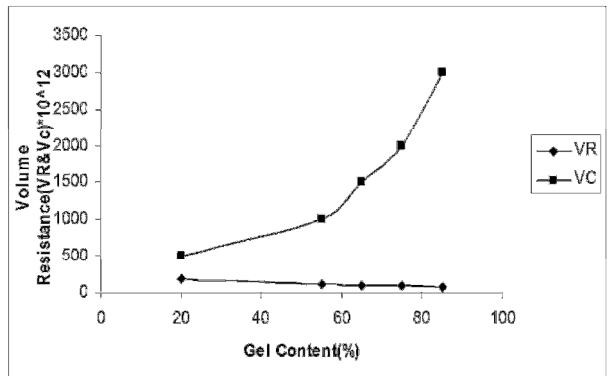
جدول ۲: نتایج محتوای ژل و هات ست نمونه های شبکه ای شده توسط روش شیمیایی				جدول ۱: نتایج محتوای ژل و هات ست نمونه های شبکه ای شده توسط اشعه الکترونی.			
Sample ID	DCP (%)	Gel Content	Elongation (%)	Sample ID	Dose(k Gy)	Gel Content	Elongation (%)
C ₁	۰/۲	۱۸	۷۰	R ₁	۲۵	۲۰	۷۰
C ₂	۰/۵	۵۳	۵۲	R ₂	۷۵	۵۵	۵۰
C ₃	۰/۷	۶۲	۴۳	R ₃	۱۵۰	۶۵	۴۰
C ₄	۱	۷۴	۳۵	R ₄	۲۰۰	۷۵	۳۰
C ₅	۱/۵	۸۷	۲۵	R ₅	۳۰۰	۸۵	۲۰
CN ₁	۰/۲	۱۶	۶۲	RN ₁	۲۵	۱۸	۶۰
CN ₂	۰/۵	۴۸	۴۸	RN ₂	۷۵	۵۰	۴۵
CN ₃	۰/۷	۵۹	۳۵	RN ₃	۱۵۰	۶۰	۳۰
CN ₄	۱	۷۳	۳۰	RN ₄	۲۰۰	۷۱	۲۵
CN ₅	۱/۵	۸۲	۱۸	RN ₅	۳۰۰	۷۹	۱۵

۲-۳- مقاومت حجمی (Volume Resistance)

در فرایند شبکه ای شدن اشعه ای ممکن است نقاط نقصی توسط اشعه در ماده بوجود آید. هر چه دوز دریافتی بیشتر باشد میزان این نقص های شبکه ای نیز در زنجیر پلیمر افزایش می یابد. چنین نقاط نقصی ممکن است مقاومت حجمی را به واسطه ایجاد مسیرهای انتقال جریان نسبت به نمونه های شبکه ای نشده توسط اشعه کاهش دهد. شکل های ۱-الف و ۱-ب نتایج این آزمایش ها را نشان می دهد. با توجه به شکل ها، نمونه های شبکه ای شده با اشعه الکترونی کاهش مقاومت حجمی اندکی نشان می دهد و در نمونه های شبکه ای شده توسط DCP مقاومت حجمی افزایش پیدا کرده است که می تواند به دلیل ایجاد شبکه های پلیمری باشد. با ایجاد شبکه های پلیمری در صورتی که نقص ایجاد شود امکان هدایت جریان از طریق پلیمر به واسطه افزایش دانسیته شبکه ای شدن و افزایش پیوند بین زنجیر ها، کاهش می یابد که این خود می تواند سبب افزایش مقاومت حجمی شود. همانطور که در شکل ها نشان داده شده است نمونه های حاوی نانو خاک رس نیز روند مشابهی نشان داده اند.



شکل ۱-ب: مقایسه روش شبکه ای نمودن بر روی مقاومت حجمی نمونه های حاوی نانو خاک رس.

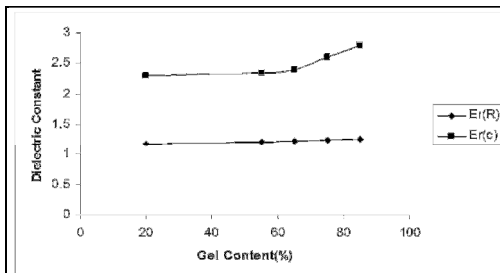


شکل ۱-الف: مقایسه روش شبکه ای نمودن بر روی مقاومت حجمی نمونه های فاقد نانو خاک رس.

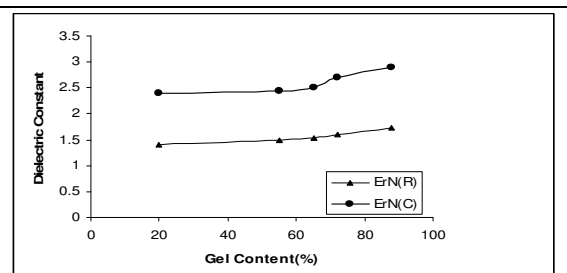
۳-۳- ثابت دی الکتریک (Dielectric Constant)

ثابت دی الکتریک توانایی یک عایق را جهت ذخیره انرژی الکتریکی نشان می دهد. بنابراین بهترین حالت کم بودن میزان ثابت دی الکتریک است تا نمونه به عنوان یک خازن عمل نکند و به عنوان یک پوشش جریان را بهتر هدایت نماید. در غیر این صورت نمونه های دارای ثابت دی الکتریک بالا انرژی زیادی را به صورت ذخیره هدر می دهند. شکل های ۲-الف و ۲-ب تغییر خواص الکتریکی را بر مبنای محتوای ژل نشان داده است. از نتایج چنین استنباط می شود که در

نمونه های شبکه ای شده شیمیایی با افزایش میزان DCP ثابت دی الکتریک افزایش می یابد . در حالی که در نمونه های شبکه ای شده توسط اشعه الکترونی ثابت دی الکتریک تقریباً ثابت است . علت این پدیده وجود گروه های قطبی در نمونه های شبکه ای شده توسط DCP است. در حالیکه در نمونه های تابیده شده توسط اشعه ماهیت پیوند ها بیشتر C-C است . به عبارتی دیگر پلیمر دارای گروه های قطبی می تواند بارها را بهتر در خود بصورت ممان دوقطبی های لحظه ای نگهداری نماید. در حالیکه نمونه تابیده شده توسط اشعه دارای این قابلیت نیست. همانطور که در شکل ۲-ب نشان داده شده است، ثابت دی الکتریک نمونه های حاوی نانو ذره نیز همان روند را نشان میدهد با این تفاوت که ثابت دی الکتریک نمونه های حاوی نانو ذره اندکی از نمونه های فاقد آن بالاتر است که این مطلب می تواند به دلیل ماهیت قطبی نانو ذرات و عامل سازگار کننده مالئیک انیدرید باشد.



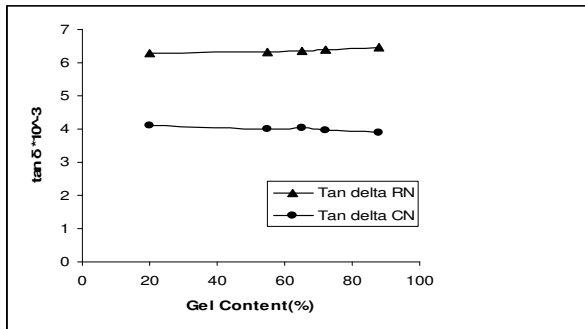
شکل ۲-ب: مقایسه روش شبکه ای نمودن بر روی ثابت دی الکتریک نمونه های حاوی نانو خاک رس.



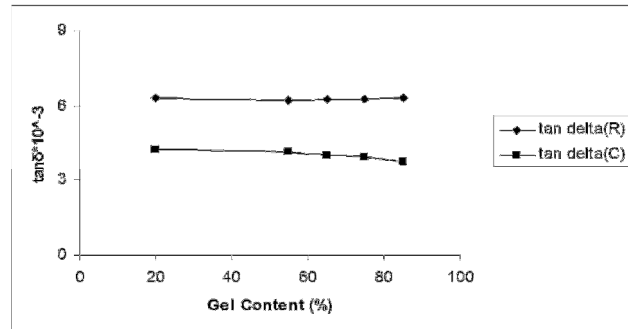
شکل ۲-الف: مقایسه روش شبکه ای نمودن بر روی ثابت دی الکتریک نمونه های فاقد نانو خاک رس.

۳-۴- فاکتور اتلاف (Dissipation Factor)

برای اغلب پلیمرها با افزایش میزان شبکه ای شدن فاکتور اتلاف $\tan\delta$ کاهش می یابد به این دلیل که گروه های پلار موجود توسط شبکه ای شدن یا خنثی شده و یا مخفی می مانند. از نتایج شکل ۳ چنین استفاده می شود که $\tan\delta$ نمونه های شبکه ای شده توسط DCP کمی با افزایش محتوای ژل کاهش می یابد اما در نمونه های تابیده شده توسط اشعه الکترونی تغییری در میزان $\tan\delta$ مشاهده نمی شود. همانور که در شکل های ۳-الف و ۳-ب مشخص است در نمونه های حاوی نانو خاک رس نیز همین روند مشاهده می شود با این تفاوت که در نمونه های حاوی نانو ذرات مقدار اتلاف به دلیل وجود قطبیت بیشتر اندکی بیشتر از نمونه های فاقد آن است.



شکل ۳-ب: بررسی اثر روش شبکه ای نمودن بر روی فاکتور اتلاف نمونه های حاوی نانو خاک رس.



شکل ۳-الف: بررسی اثر روش شبکه ای نمودن بر روی فاکتور اتلاف نمونه های فاقد نانو خاک رس.

۳-۵- استحکام دی الکتریک (Dielectric strength)

شکست دی الکتریک هنگامی رخ می دهد که الکترونها انرژی لازم را جهت عبور از عایق بدست آورند. شکل ۴ نشان می دهد که استحکام دی الکتریک نمونه های شبکه ای شده توسط DCP تقریباً همگی بالاتر از نمونه های شبکه ای شده توسط اشعه الکترونی می باشد. که این می تواند به دلیل نقایص الکترونی ذکر شده در نمونه های تاییده شده توسط اشعه باشد. به عبارت دیگر نقاط نقص مکانیسم های هدایت جریان را تسهیل می کند و یا به عبارت دیگر شکست دی الکتریک در ولتاژهای پایین تر، سریع تر اتفاق می افتد. در نمونه های حاوی نانو خاک رس نیز همین روند مشاهده می شود با این تفاوت که استحکام دی الکتریک نمونه های حاوی خاک رس کمی بالاتر است که این مطلب می تواند به کاهش مسیر های عبور جریان به دلیل وجود صفحات خاک رس باشد.

۴- بحث و نتیجه گیری:

پلیمرهای قابل شبکه ای شدن که جهت عایق های سیم و کابل مورد استفاده قرار می گیرند، شامل پلی اولفین ها، فلئورو پلیمرهای مخصوص و الاستومرها می باشند. فرایند شبکه ای شدن توسط اشعه با فرایند شبکه ای شدن شیمیایی از دو دیدگاه متفاوت است: ۱- شبکه ای شدن توسط اشعه در حالت غیر مذاب رخ می دهد در حالیکه شبکه ای شدن شیمیایی در حالت مذاب رخ می دهد. ۲- در فرایند شبکه ای شدن شیمیایی به علت ورود مواد قطبی نظیر رادیکال های حاصل از تجزیه DCP که ماهیت قطبی دارند انتظار می رود که خواص الکتریکی با نمونه های شبکه ای شده توسط اشعه الکترونی که پیوندها بیشتر ماهیت کربن - کربن دارند متفاوت باشد. جهت بررسی چنین خواصی نمونه های مختلف تحت عملیات شبکه ای شدن شیمیایی و اشعه ای قرار گرفته و سپس نمونه های دارای محتوای ژل یکسان مورد بررسی خواص الکتریکی قرار گرفتند. به این منظور ۵

نمونه از فرمولاسیون هایی که دارای محتوای ژل یکسان بودند انتخاب شدند و اثر خواص الکتریکی روی آنها بررسی گردید. نمونه های انتخاب شده دارای محتوای ژل یکسان در جدول ۱ و ۲ ارائه شده اند. از نتایج چنین استنتاج می شود که نوع سیستم شبکه ای نمودن تاثیر زیادی بر روی خواص الکتریکی پلیمر ها دارد. به عبارت دیگر در روش شبکه ای نمودن شیمیایی، خواص الکتریکی به دلیل ایجاد نقاط شبکه ای شده با طبیعت شیمیایی تفاوت زیادی با روش اشعه الکترونی دارد که می تواند به دلیل خستگی بودن نقاط شبکه ای شده در روش اشعه ای باشد. از طرف دیگر با وارد نمودن خاک رس به داخل پلیمر برخی خواص مانند استحکام دی الکتریک بهبود می یابد و برخی دیگر نیز مانند فاکتور اتلاف افزایش می یابد که در عایق ها مطلوب نمی باشد.

مراجع:

- [1] Ota, S. Radiat Phys chem. 18, 1-2, 81(1981).
- [2] Kumar, S., Panda, M.V. J Appl Polym Sci, 64, 823-829(1997).
- [3] Chowdhury, S.R., Mishra, J.K., Das, C.K. Macromol Mater Engng 286,4,243-251(2001).
- [4] Lendlein A, Kelch S. Angew Chem Int Ed 41,2034-2057(2002).
- [5] Rado R, Zelenak P. Int Polym Sci Technol 19,4,72-78(1992).
- [6] Hoffman J.W. IEEE Electl Insul Mag 7,2,33(1991).
- [7] Hoffman J. WIEEE Electl Insul Mag 7,3,16(1991).
- [8] Drobny, J.G. Radiation Technology for polymers. CRC press (2002).
- [9] Clough R. L. Silverman J. , Radiation Processing of Polymers, Hanser, Munich (1992).
- [10] Gheysari D.j., Behjat A. Radiation cross linking of LDPE and HDPE with 5 and 10 MeV electron beams 37,10,2011-2016.(2008).
- [11] Gheysari D.j., Behjat A , Haji-Saeid M. The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE 37,2,295-302(2001).
- [12] Gheysari Dj, Behjat A. The effect of high-energy electron beam irradiation and content of ATH upon mechanical and thermal properties of EVA copolymer 38,6,1087-1093(2002).
- [13] Bhateja SK, Andrews EH. Polym 24,160-166(1983).
- [14] Chodak I. J Prog Polym Sci 20, 1165-1199 (1995).
- [15] Krupa I, Luyt AS. J Appl Polym Sci 81,973-980 (2001).
- [16] Kumar, S., Panda, M.V. J Appl Polym Sci, 64, 823-829 (1997).
- [17] Lazar M, Rado R, Rychly. J Adv Polym Sci 95,151-197 (1990).
- [18] Dadbin S, Frounchi M, Haji Saeid M, Gangi F. J Appl Polym Sci, 86, 8, 1959-1969 (2002).