

## مواد پیشرفته مقاوم در برابر شعله بر پایه کامپوزیت‌های پلیمری:

### ریزساختار، پایداری حرارتی و گرماسنجی مخروطی

محمدعلی سرانجام<sup>۱</sup>، سید حسن جعفری<sup>۲\*</sup>

۱. جزیره کیش، دانشگاه تهران، پردیس بین‌المللی کیش، دانشکده مهندسی پلیمر، ۳۹۹۸۲-۷۹۴۱۶

۲. تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۴/۳۰

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۵/۲۱

چکیده

اشتعال‌پذیری پلیمرها یکی از چالش‌های عمده‌ای است که تولیدکنندگان صنعت پلاستیک با آن مواجه هستند. از این رو، توسعه پلیمرهای مقاوم در برابر شعله به عنوان یک ضرورت از نظر استانداردهای ایمنی در برابر آتش مدنظر بوده است. در این پژوهش، مواد پیشرفته برپایه پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE)، پلی‌آمید ۶ (PA6) و کوپلیمر اتیلن وینیل الکل (EVOH) در قالب آمیخته‌های دوتایی و سه‌تایی تقویت شده با پرکننده‌های پلی فسفات آمونیوم (APP) و نانوصفحات خاک رس (MMT) مقاوم در برابر شعله ساخته شده‌اند. ریزساختار این کامپوزیت‌های مقاوم در برابر شعله با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مقاومت حرارتی آن‌ها با استفاده از تحلیل جرم‌سنجی حرارتی (TGA) و رفتار مقاومت آنها در برابر شعله با روش گرماسنجی مخروطی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که قرارگیری پرکننده‌ها در فازهای پلیمری، اندازه ذرات، و نیز استفاده از سازگارکننده به میزان قابل توجهی بر خواص حرارتی و مقاومت در برابر شعله تأثیر می‌گذارد. در نمونه‌هایی که تنها در آنها APP وجود دارد، افزایش مقدار APP باعث ریزتر شدن ذرات و بهبود نسبی مقاومت در برابر شعله شده است، حضور سازگارکننده نیز اندازه فاز PA6 را ریزتر کرده است. حضور فاز سوم EVOH باعث سازگاری و ریزتر شدن ذرات شده، سازگارکننده نیز تأثیری ندارد و مقاومت در برابر شعله را نیز افزایش نمی‌دهد.

آمیخته‌های پلیمری، پلی‌اتیلن، پلی‌آمید، مقاومت در برابر شعله، پلی فسفات آمونیوم

واژگان کلیدی



# AMNC

## Flame-Retardant Advanced Materials based on Polymer Composites: Morphology, Thermal Stability and Flame Retardancy

Mohammad Ali Saranjam<sup>1</sup>, Seyed Hassan Jafari<sup>2\*</sup>

1. Department of Polymer Engineering, University of Tehran Kish International Campus, Kish Island, Iran

2. Department of Chemical Engineering, University of Tehran

### Abstract

Flammability of polymers has always been a big challenge for plastic industry producers. Therefore, development of flame-retardant polymers has become a necessity in terms of safety standards. In this research, advanced materials based on high-density polyethylene (HDPE), polyamide 6 (PA6) and ethylene vinyl alcohol (EVOH) are manufactured and reinforced with ammonium polyphosphate (APP) and clay nanoplatelets (NC) as flame retardants. Microstructure, thermal stability, and flame retardancy behavior of samples were studied by scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TGA) and cone calorimetry tests. Results show that localization of APP and NC, minor phase domain size and compatibilizer incorporation can considerably affect thermal and flame retardant properties. The presence and increase of amount of APP in HDPE/PA6 blends slightly improved flame retardancy and thermal stability, where compatibilizer incorporation led to PA6 size reduction. The presence of third polymer, i.e., EVOH, enhanced compatibility featured by lower PA6 particle size, but compatibilizer was not efficient and did not improve flame retardancy.

### Keywords

Polymer blends, Polyethylene, Polyamide, Flame retardancy, Ammonium polyphosphate.

## ۱- مقدمه

اشتعال‌پذیری پلیمرها یکی از مشکلات استفاده‌ی کاربردی آن‌ها و از جمله چالش‌های عمده‌ای است که تولیدکنندگان صنعت پلاستیک با آن مواجه هستند [۱، ۲]. با توجه به کاربرد گسترده سازه‌های ساخته شده از پلیمرهای گرمانرم در صنایع مختلف، از قبیل تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی، حمل و نقل، ساختمان و لوازم خانگی، بهبود مقاومت در برابر شعله پلیمرها و توسعه مواد پیشرفته بر پایه افزودنی‌های تاخیر انداز شعله ضروری است [۳-۵]. اضافه کردن افزودنی‌های تاخیر انداز شعله در فرمولاسیون کامپوزیت‌های پلیمری روشی رایج برای برآوردن نیازهای صنعتی در مهار اشتعال‌پذیری پلیمرها است [۶]. تاخیر اندازهای شعله هالوژنه حاوی عناصر بُرم و کُلر، طبقه اصلی افزودنی‌های تاخیر انداز شعله تجاری برای سال‌های متمادی محسوب می‌شوند [۷].

علیرغم اثربخشی این افزودنی‌ها، انتشار گازهای بسیار سمی هالوژن در طی احتراق یکی از اشکالات عمده استفاده از این ترکیبات است [۸]. از این رو، (به طور ویژه) استفاده از افزودنی‌های فلئوئوره بر اساس مقررات تصویب شده توسط کمیسیون اروپا به دلیل خطرات سلامتی انسان، به ویژه در لوازم الکترونیکی و خانگی ممنوع شده است [۹]. از جنبه زیست محیطی و توسعه پایدار، مواد تاخیر انداز شعله بر پایه فسفر، ترکیبات معدنی و اغلب نانوذرات طبقه اصلی افزودنی‌های تاخیر انداز شعله غیر هالوژنی کم‌خطر را تشکیل می‌دهند [۱۰، ۱۱]. اثر خاموش کردن شعله این افزودنی‌ها بر اساس ساز و کار برهمکنش آنها با زمینه‌های پلیمری و سایر افزودنی‌ها تعیین می‌شود [۱۲].

آمیخته‌های پلیمری، به دلیل قابلیت سفارشی‌سازی و امکان ترکیب خواص جذاب ساختاری پلیمرهای استفاده شده به روشی ارزان، به طور گسترده در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳]. از نظر کاربردی، آمیخته‌سازی می‌تواند یک راه موثر برای جبران معایب هریک از پلیمرهای پایه باشد [۱۴]. با توجه به تفاوت پلیمرها از نظر اشتعال‌پذیری، آمیخته‌سازی پلیمرها می‌تواند نیاز به بارگذاری‌های بالای افزودنی‌های تاخیرانداز شعله را به میزان قابل توجه کاهش دهد [۱۵]. اختلاط پلی‌الفین با پلیمرهایی که به دلیل داشتن حلقه آروماتیک در زنجیره‌های اصلی، بقایای ذغالی از آنها در حین سوختن باقی می‌ماند، می‌تواند از طریق ساز و کار فاز متراکم به تاخیر در اشتعال کمک کند [۱۶]. در ساز و کار گرماتورمی، تورم کامپوزیت با آب‌زدایی عامل ذغال‌کننده، کفی کربنی روی سطح کامپوزیت ایجاد می‌کند که از رسیدن آتش به پلیمر نسوخته جلوگیری می‌کند [۱۷، ۱۸]. عوامل ذغال‌کننده حاوی ترکیباتی مانند پنتا اریتریتول یا پلیمرهایی که قادر به تشکیل

ذغال مانند پلی‌آمید (PA) و پلی‌کربنات هستند، که می‌توانند به صورت فیزیکی با پلیمر اصلی مخلوط شوند [۱۹، ۲۰]. علیرغم نکات ذکر شده، چندین عامل مهم، از قبیل ترتیب درصد مخلوط، دمای فرآیند، حضور و مقدار سازگار کننده در حین اختلاط فیزیکی و تولید آمیخته پلیمری وجود دارند، که نقش بسزایی در قرارگیری مواد افزودنی در فاز مورد نظر در آمیخته پلیمری دارند، که از این طریق به افزایش خواص تأخیر اندازی نهایی کامپوزیت‌های پلیمری کمک می‌کنند [۲۱، ۲۲].

استفاده از پلی‌آمید-۶ (PA6) به عنوان یک پلیمر ذغال‌کننده در آمیخته‌های پلی‌اولفینی برای بهبود تاخیر اندازی آتش با ساز و کار گرماتورمی گزارش شده است [۲۳]. در تحقیق ژانگ و همکاران [۲۴]، پلی‌فسفات آمونیوم (APP) و نانولوله‌های کربنی (CNTs) برای توسعه ترکیب تاخیر انداز شعله پلی‌اتیلن با چگالی کم خطی/نایلون-۶ (LLDPE/PA6) استفاده شده‌اند. همانطور که گزارش شده است، قرارگرفتن افزودنی‌ها در فاز مشخص می‌تواند به وضوح بر تاخیر اندازی شعله آمیخته‌ها و هم‌افزایی مشاهده شده در زمانیکه APP در فاز PA6 و CNT ها در فاز LLDPE قرار می‌گیرند، تأثیر بگذارد. گزارش‌های موجود نشان می‌دهد که آمیزه‌های پلیمری چندسازنده‌ای کمتر مورد مطالعه جهت تقویت مقاومت در برابر آتش قرار گرفته‌اند، که با توجه به پیچیدگی‌های ریزساختاری و درک ساز و کار موجود دور از انتظار هم نبوده است. مطالعه دیگری نشان داد که مستقر ساختن نانوصفحات خاک رُس (MMT) در فاز LLDPE منجر به مهاجرت آنها به سطح ذغال شده و مقاومت آنها در برابر شعله را تقویت می‌کند، اما نقش مهمی در متورم شدن لایه ذغال ندارد [۲۵]. ساختار پوسته-هسته تاخیر انداز شعله در مخلوط HDPE/PA6 توسط ژائو و همکاران مورد بررسی قرار گرفته است [۲۶]. همانطور که توسط این تیم پژوهشی گزارش کرده است، ریخت و ریزساختار هسته-پوسته تشکیل شده حاوی هسته‌های APP در سامانه تاخیر انداز شعله گرماتورمی و پوسته PA6 در زمینه HDPE در فرآیند اختلاط مشاهده شده است [۲۶]. این ساختار سبب افزایش مقاومت به شعله پلی‌اتیلن به عنوان زمینه پلیمری این آمیخته‌ها شده است.

هدف از این کار پژوهشی بررسی اثر ساختار متورم‌کننده APP بر پایه فسفر در آمیخته‌های دوتایی حاوی پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) و پلی‌آمید (PA6) است. پژوهش‌هایی چند وجود دارد که در آنها از APP به عنوان یک افزودنی اصلی تاخیر انداز شعله در فرمولاسیون استفاده شده است. از سوی دیگر، نانورقه‌های فیلولیسلیکات برای افزایش پایداری حرارتی ناشی از ساختار فسفروکربن ساز با ساز و کار گرماتورمی استفاده شده است



مکعب بر گرم و چگالی ۱/۱۳ گرم بر سانتی متر مکعب از شرکت Schulman Europe خریداری شد. HDPE کوپلیمر اتیلن وینیل الکل (EVOH) حاوی ۳۲ درصد مولی محتوای اتیلن و چگالی ۱/۱۹ گرم بر سانتی متر مکعب با نام تجاری SoarnoL™ DC3203RB از شرکت میتسوبیشی خریداری شد. اصلاح شده با مالئیک انیدرید با گرید تجاری Bondyram® 5108B به عنوان پیش ساز سازگار کننده (CP) با MFI معادل ۳-۲/۵ گرم در ۱۰ دقیقه (۱۹۰ درجه سانتی گراد، ۲/۱۶ کیلوگرم) و چگالی ۰/۹۶ گرم بر سانتی متر مکعب استفاده شد. پلی فسفات آمونیوم (APP) با نام تجاری Exolit® AP 423 توسط Clariant عرضه شد. سیلیکات ورقه‌ای آلی دوست (MMT) با نام تجاری BYK-MAX CT 4260 به عنوان یک هم افزای تاخیر انداز شعله برای ترموپلاستیک‌های مقاوم به شعله بدون هالوژن استفاده شد. همچنین فرآیندپذیری و سد شونده‌گی فیزیکی را بهبود می‌بخشد.

## ۲-۲- نحوه ساخت نمونه‌ها

همه آمیخته‌های دوتایی و نمونه سه‌تایی در یک اکسترودر دو مارپیچه ناهمسوگرد با سرعت پیچ ۱۰۰-۱۴۰ دور در دقیقه (بسته به مقدار افزودنی ها)، در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد آماده شدند. همه اجزا به طور همزمان و یکجا در اکسترودر بدون پیش اختلاط مواد افزودنی با پلیمرها مخلوط شده‌اند. جدول ۱ فرمولاسیون آمیخته‌ها را بر اساس phr نشان می‌دهد.

[۲۷]. در این پژوهش، ترکیب APP و MMT در سطوح مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه حاضر به مقاومت در برابر آتش آمیخته‌های HDPE/PA6 در بارگذاری‌های مختلف افزودنی‌ها با اندازه‌گیری گرماسنجی مخروطی می‌پردازد. سپس نمونه‌ای سه‌تایی دارای زمینه HDPE و فازهای جزئی PA6 و EVOH طراحی شده است تا پایداری حرارتی و رفتار مقاومت در برابر شعله آن نیز بررسی و بهبود یا افت خواص آن نسبت به کامپوزیت‌های دوتایی HDPE/PA6 مقایسه گردد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی قرارگیری و توزیع و نحوه پخش افزودنی‌های APP و نانوصفحات خاک رُس در کامپوزیت استفاده شده است. سؤال اساسی این تحقیق آن است که چگونه استفاده از افزودنی‌های سنتی APP و MMT می‌توانند خواص هم‌افزایی در تاخیر اندازی شعله در آمیخته‌های HDPE/PA6 ایجاد کنند و چگونه میزان بارگذاری و حضور پلیمر سوم می‌تواند بر عملکرد مقاومت در برابر آتش این سامانه‌ها تأثیر بگذارد.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) با گونه تجاری Eraclene FC ۸۲ و MFI معادل ۰/۳ گرم در ۱۰ دقیقه (۱۹۰ درجه سانتی گراد، ۲/۱۶ کیلوگرم) و چگالی ۰/۹۵۳ گرم بر سانتی متر مکعب از شرکت Polimeri Europa تهیه شد. پلی آمید-۶ (PA6) با گرید تجاری Schulamid® MV ۶ با ویسکوزیته ۱۴۵ سانتی متر

جدول ۱. ترکیب درصد وزنی کامپوزیت‌های دوتایی و سه‌تایی تهیه شده در این پژوهش

MMT	APP	CP	EVOH	PA6	HDPE	شناسه نمونه
۰	۵	۰	۰	۲۰	۱۰۰	PE-PA/5APP
۰	۱۰	۰	۰	۲۰	۱۰۰	PE-PA/10APP
۰	۱۵	۰	۰	۲۰	۱۰۰	PE-PA/15APP
۰	۵	۵	۰	۲۰	۱۰۰	PE-PA-CP/5APP
۰	۱۰	۵	۰	۲۰	۱۰۰	PE-PA-CP/10APP
۰	۱۵	۵	۰	۲۰	۱۰۰	PE-PA-CP/15APP
۵	۵	۰	۰	۲۰	۱۰۰	PE-PA/5APP-5MMT
۱۰	۱۰	۰	۰	۲۰	۱۰۰	PE-PA/10APP-10MMT
۵	۵	۵	۰	۲۰	۱۰۰	PE-PA-CP/5APP-5MMT
۱۰	۱۰	۵	۰	۲۰	۱۰۰	PE-PA-CP/10APP-10MMT
۵	۵	۵	۱۵	۵	۱۰۰	PE-PA-CP-EVOH/5APP-5MMT

### ۲-۳- آزمون‌های مشخصه‌یابی

ریخت شناسی و ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Vega II XMU شرکت Tescan، جمهوری چک مشاهده شده است.

تجزیه و تحلیل وزن سنجی حرارتی (TGA) با استفاده از دستگاه Setaram Labsys Evo تحت اتمسفر نیتروژن با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه از دمای محیط تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. وزن نمونه‌ها  $2 \pm 20$  میلی‌گرم بود.

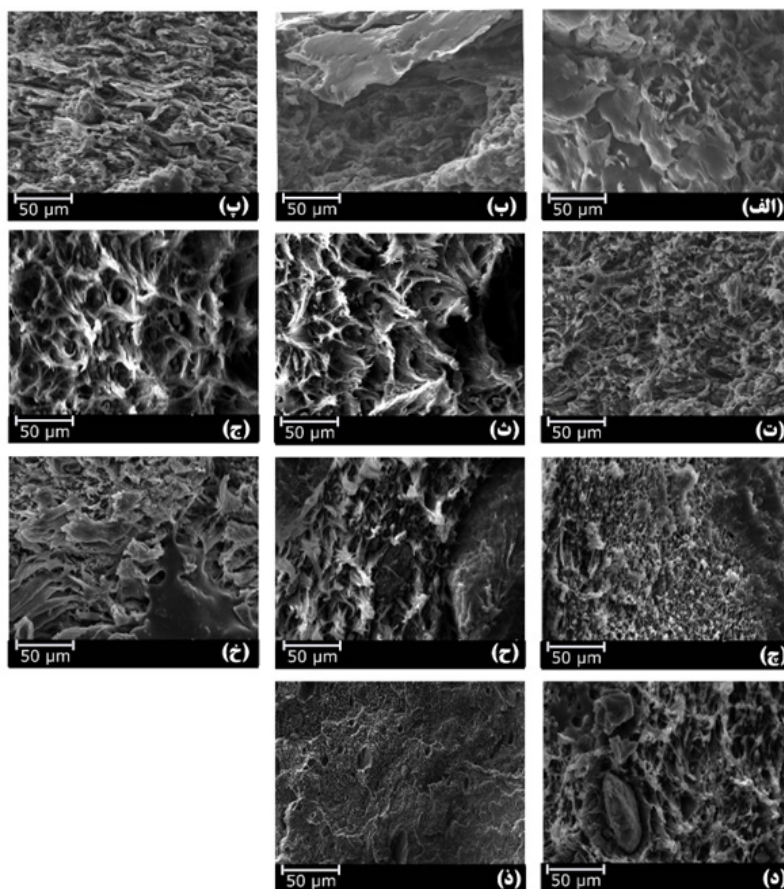
آزمون گرماسنجی مخروطی بر روی نمونه‌های مربعی شکل با ابعاد ۱۰۰ در ۱۰۰ در ۴ میلی‌متر مکعب و تابش ۳۵ کیلو وات بر متر مربع بر اساس استاندارد ISO ۵۶۶۰ انجام شد. برای هر فرمول، سه نمونه آزمایش شد.

### ۳- نتایج و بررسی

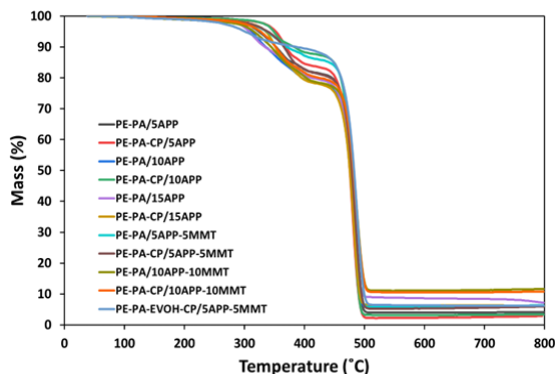
#### ۳-۱- ریخت و ریزساختار

تصاویر SEM آمیخته‌های دوتایی HDPE/PA6 و آمیخته سه‌تایی HDPE /PA6/ EVOH و فازهای جزئی و نیز پرکننده‌های

مقاوم در برابر شعله در شکل ۱ نشان داده شده است. مقایسه نمونه شامل مقادیر مختلف APP با یا بدون CP، به وضوح اثر سازگار کننده در فرمول‌ها را نشان می‌دهد. شکست چقرمه HDPE/PA6 در حضور سازگار کننده، اثر مثبت آن را افزایش سطح مشترک بین HDPE به عنوان فاز پیوسته و PA6 به عنوان فاز پراکنده شونده توصیف می‌کند. از شکل ۱ (الف) تا شکل ۱ (پ) می‌توان دید که با افزایش APP در آمیخته HDPE/PA6 به تدریج ساختار منسجم‌تر و توزیع یکنواخت تری از پرکننده در زمینه پلی اتیلنی بدست آمده است. مقایسه هر یک از این شکل‌ها به ترتیب با تصاویر شکل‌های (پ)، (ت) و (ج) نشان می‌دهد که حضور و افزایش مقدار سازگار کننده یا CP (به ویژه در شکل پ نسبت به الف، در مقادیر اندک از APP) به وضوح سبب شده است که اندازه ذرات ریزتر و شکست در مقادیر بالاتری از انرژی حاصل شود. در شکل‌های (چ) و (ح) می‌توان دید که حضور MMT می‌تواند سبب شود که ریخت آمیخته تغییر کند، حال آنکه بر خلاف انتظار با وارد کردن CP در شکل‌های (خ) و (د) ریزساختار به سمت درشت‌تر



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست کامپوزیتی دوتایی و سه‌تایی تولید شده در این پژوهش: الف) PE-PA/5APP، ب) PE-PA/10APP، پ) PE-PA/15APP، ت) PE-PA/CP/5APP، ث) PE-PA/CP/10APP، ج) PE-PA/CP/15APP، چ) PE-PA/5APP-5MMT، ح) PE-PA/10APP-10MMT، خ) PE-PA/CP/5APP-5MMT، د) PE-PA/CP/10APP-10MMT، ز) PE-PA-EVOH-CP/5APP-5MMT



شکل ۲. منحنی‌های TGA برای فرمولاسیون‌های مختلف، شامل کامپوزیتی دوتایی و سه‌تایی تولید شده در این پژوهش: PE-PA/5APP، PE-PA/10APP، PE-PA/15APP، PE-PA-CP/5APP، PE-PA-CP/10APP، PE-PA-CP/15APP، PE-PA/5APP-5MMT، PE-PA/10APP-10MMT، PE-PA-CP/10APP-10MMT و PE-PA-CP/5APP-5MMT، PE-PA-CP/10APP-10MMT و PE-PA-EVOH-CP/5APP-5MMT

### ۳-۳- آزمون کالریمتری مخروطی

آزمون گرماسنجی مخروطی معیاری مناسب برای بررسی مقاومت پلیمرها در برابر شعله است، زیرا در مقیاس واقعی نیز شباهت‌های موجود قابل استناد هستند. در این آزمون مقدار حرارت آزاد شده بر اثر سوختن نمونه تحت شار حرارتی ثابت در برابر زمان آزمون ترسیم می‌گردد، که در نمونه‌های تقویت‌شده با افزودنی‌های مقاوم در برابر شعله انتظار می‌رود حرارت کمتری آزاد شود. حضور این افزودنی‌ها در شرایطی که بیش از یک پلیمر در کامپوزیت تقویت شده حضور دارد درک سازوکار عملکرد آن‌ها را پیچیده می‌کند، زیرا قرارگرفتن افزودنی در هریک از فازهای پلیمری می‌تواند کارایی افزودنی‌های مقاوم در برابر شعله را تغییر دهد. در این مقاله نیز از آزمون گرماسنجی مخروطی برای بررسی اشتعال‌پذیری آمیخته‌های HDPE/PA6 استفاده شده است. منحنی‌های نرخ آزادسازی گرما (HRR) برای تمامی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نمونه HDPE/PA6 حاوی APP به میزان ۵ phr با یا بدون CP یک احتراق شدید را با یک قله تیز HRR نشان می‌دهد. منحنی‌های نرخ آزادسازی گرما (HRR) برای سایر فرمولاسیون‌ها دو قله نشان می‌دهند که قله اول به تشکیل لایه زغال نسبت داده می‌شود و دومی مربوط به تخریب ذغال باقی‌مانده و فرار گازهای قابل اشتعال است [۲۸، ۲۹]. همچنین، زمان آتش گرفتن (TTI) با افزایش محتوای APP در حضور CP در فرمولاسیون‌های آمیخته افزایش یافته است.

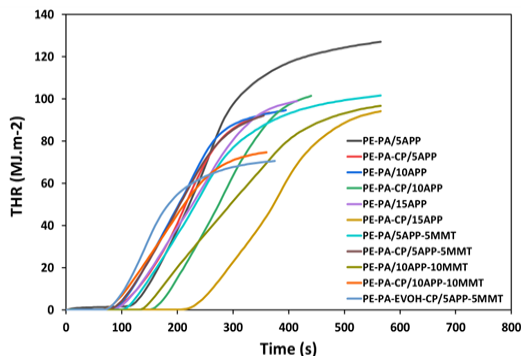
گرایش داشته است. لذا می‌توان دریافت که حضور سازگارکننده در چُنین سامانه‌هایی، که در آن‌ها دونوع پرکننده مقاوم در برابر شعله استفاده شده است، این مقدار از سازگارکننده کافی نبوده است، یا آنکه اختلاط درجا نتوانسته منجر به شکل‌گیری ریزساختاری منظم شود. درشت‌تر شدن فاز متفرق PA6 می‌تواند بر مقاومت حرارتی و نیز رفتار مقاومت در برابر شعله تغییر اساسی ایجاد کند. در نمونه سه‌تایی (شکل ۲) می‌توان دید که جایگزین کردن ۱۵ قسمت وزنی از PA6 با پلیمر EVOH ریزساختار را به شدت ریزتر کرده است، که می‌توان به میزان قطبیت این پلیمر و سازگاری نسبی آن با PA6 از یکسو و نیز داشتن جزء اتیلنی در آن و سازگاری با پلی‌اتیلن از دیگر سو آن را توجیه نمود. حال باید دید که این ریزتر شدن ساختار به نفع یا به ضرر مقاومت این ماده در برابر شعله است.

### ۳-۲- آزمون TGA

منحنی گرما وزن‌سنجی برای همه فرمولاسیون‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق شکل ۲، تخریب طی دو مرحله‌ای در این نمونه‌ها به وضوح دیده می‌شود. تخریب APP در محدوده دمایی ۲۸۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد منجر به تولید اسید فسفریک برای آب‌زدایی PA6 به عنوان عامل ذغال‌کننده برای تولید فوم کربنی می‌شود. مرحله دوم تخریب در محدوده دمایی ۴۰۰-۵۰۰ درجه سانتیگراد به دلیل تخریب زنجیره‌های HDPE اتفاق افتاده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش محتوای APP، باقیمانده زغال افزایش یافته است. از سوی دیگر، با افزودن CP به همراه APP، باقیمانده زغال اندکی کاهش یافته است. این پدیده را می‌توان به ریزتر شدن اندازه ذرات PA6 در بستر HDPE نسبت داد، که در واقع ذرات کوچک‌تر به معنای خاکستر موضعی کمتر است، لذا مقاومت حرارتی کمتری را ایجاد خواهد کرد.

در ارزیابی اثر دو تاخیر انداز شعله با حضور CP، می‌توان مشاهده نمود که افزایش محتوای APP و MMT، باقیمانده زغال کامپوزیت‌ها را بهبود می‌بخشد، اما حضور CP در فرمولاسیون هیچ تاثیری بر مقدار زغال باقیمانده ندارد. درشت‌تر شدن ذرات PA6 در بستر HDPE کامپوزیت حاوی ۱۰ phr از APP نسبت به فرمولاسیون حاوی ۵ phr از APP و ۵ phr از MMT دارای باقیمانده زغال کمتری است. در نهایت، افزایش مقدار APP و MMT باعث افزایش باقیمانده زغال و بهبود پایداری حرارتی آمیخته HDPE/PA6 شد. در مورد نمونه سه‌تایی، می‌توان گفت که پایداری حرارتی آن نسبت به نمونه معادل که تنها در آن PA6 وجود دارد کمتر است، که می‌توان دریافت که ریزتر شدن ذرات فاز PA6 در بستر HDPE به ضرر پایداری حرارتی تمام شده است.



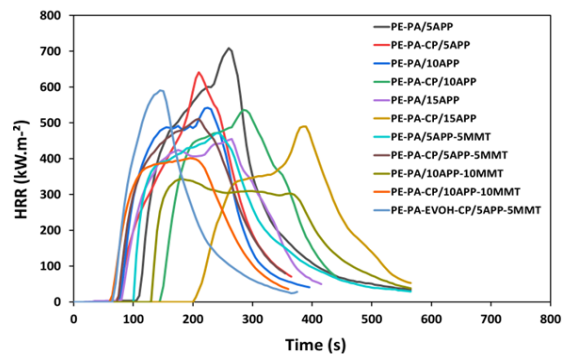


شکل ۴. منحنی‌های THR برای فرمولاسیون‌های مختلف، شامل کامپوزیتی دوتایی و سه‌تایی تولید شده در این پژوهش: PE-PA/5APP، PE-PA/10APP، PE-PA/15APP، PE-PA-CP/5APP، PE-PA-CP/10APP، PE-PA-CP/15APP، PE-PA/5APP-5MMT، PE-PA/10APP-10MMT، PE-PA-CP/10APP-10MMT و PE-PA-EVOH-CP/5APP-5MMT

#### ۴- نتیجه‌گیری

مواد پیشرفته بر پایه کامپوزیت‌های دوتایی و سه‌تایی پلیمری بر پایه پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE)، پلی آمید ۶ (PA6) و کوپلیمر اتیلن وینیل الکل (EVOH) به روش اختلاط مذاب آمیخته شده‌اند و در حضور و در غیاب سازگارکننده فرایند شده‌اند. با استفاده از دو نوع پرکننده مقاوم در برابر شعله، یعنی پلی فسفات آمونیوم (APP) و نانوصفحات خاک رُس (MMT)، تلاش شده است که ریزساختار این سامانه‌ها به مقاومت حرارتی و رفتار مقاومت در برابر شعله ارتباط داده شود. ریزساختار این کامپوزیت‌های مقاوم در برابر شعله با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مقاومت حرارتی آن‌ها با استفاده از تحلیل جرم‌سنجی حرارتی (TGA) و رفتار مقاومت آنها در برابر شعله با روش گرماسنجی مخروطی بررسی شده‌است. برای کامپوزیت‌های دوتایی، افزایش مقدار APP کمی مقاومت حرارتی و مقاومت در برابر شعله را افزایش داده است. حضور سازگارکننده در این سامانه‌ها سبب شده است که اندازه ذرات PA6 ریزتر شود، اما پایداری حرارتی و مقاومت در برابر شعله تغییری نکرده است. حضور فاز سوم EVOH باعث سازگاری و ریزتر شدن ذرات فاز پراکنده (هم EVOH و هم PA6) شده است، اما سازگاری به ضرر مقاومت در برابر شعله تمام شده است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که ریزتر شدن فاز پراکنده نواحی ذغال‌ساز را جزئی نموده و مقاومت به شعله را تضعیف می‌کند. این نتیجه برخلاف انتظار متداول پژوهشگران برای خواص بالاتر در آمیخته‌های پلیمری با کاهش اندازه ذرات فاز متفرق در اقلیت است، که باید در آزمون مقاومت در برابر شعله مدنظر باشد. در واقع، دمای آغازین تخریب پایین تر منجر به تولید خاکستر بیشتر می‌شود، لذا اندازه ذرات درشت تر از فاز پراکنده می‌تواند موثرتر باشد.

همچنین، افزودن MMT تأثیر مثبتی بر مقاومت در برابر شعله دارد، اما TTI در فرمولاسیون‌های ترکیبی بدون CP به مقادیر بالاتری منتقل می‌شود. TTI پایین برای نمونه‌ها در حضور CP ممکن است به این دلیل باشد که سازگار کننده منجر به کاهش اندازه دامنه فاز پراکنده پلی آمید در مخلوط می‌شود. همانطور که گزارش شده است، توزیع APP در فاز PA6 می‌تواند واکنش بین APP و PA6 را تسهیل کند و به تشکیل باقیمانده ذغال فشرده کمک می‌کند [۱۶]. از سوی دیگر، ساختارهای پلاکت مانند MMT می‌توانند به عنوان یک مانع فیزیکی در برابر اکسیژن عمل کنند که به شدت مقاومت در برابر شعله آمیخته HDPE/PA6 را بهبود می‌بخشد [۳۰]. جالب توجه است که نمونه سه‌تایی به وضوح دارای مقاومت حرارتی بسیار پایینی است، که با توجه به ریزتر شدن و نوعی سازگاری بیشتر نسبت به نمونه‌های دوتایی می‌توان دریافت که ریز شدن اندازه ذرات PA6 به ضرر مقاومت در برابر شعله تمام شده است.



شکل ۳. منحنی‌های HRR برای فرمولاسیون‌های مختلف، شامل کامپوزیتی دوتایی و سه‌تایی تولید شده در این پژوهش: PE-PA/5APP، PE-PA/10APP، PE-PA/15APP، PE-PA-CP/5APP، PE-PA-CP/10APP، PE-PA-CP/15APP، PE-PA/5APP-5MMT، PE-PA/10APP-10MMT، PE-PA-CP/10APP-10MMT و PE-PA-EVOH-CP/5APP-5MMT

منحنی‌های انتشار حرارت کل (THR) برای آمیخته‌های HDPE/PA6 در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، مقدار THR با افزودن سازگار کننده در حضور ۵ phr از APP کاهش می‌یابد. با این حال، هیچ تغییر معنی‌داری در سایر نمونه‌های حاوی APP با یا بدون CP مشاهده نشده است. مقایسه نمونه‌های ترکیبی نشان می‌دهد که با افزایش محتوای MMT از ۵ phr به ۱۰ phr، مقدار THR کاهش می‌یابد. این کاهش با افزودن CP در فرمولاسیون تشدید شد.

## ۵- مراجع

- [1] Vahabi, H., et al., Flame retardant polymer materials: An update and the future for 3D printing developments. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2021. 144: p. 100604.
- [2] Seidi, F., et al., Flame retardant polypropylenes: A review. *Polymers*, 2020. 12(8): p. 1701.
- [3] Agarwal, S. and R.K. Gupta, *Plastics in buildings and construction*, in *Applied plastics engineering handbook*. 2017, Elsevier. p. 635-649.
- [4] Zhou, K., et al., The influence of cobalt oxide-graphene hybrids on thermal degradation, fire hazards and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016. 88: p. 10-18.
- [5] Vahabi, H., et al., Flame retardant epoxy/halloysite nanotubes nanocomposite coatings: Exploring low-concentration threshold for flammability compared to expandable graphite as superior fire retardant. *Progress in Organic Coatings*, 2018. 119: p. 8-14.
- [6] Levintă, N., et al., Halogen-free flame retardants for application in thermoplastics based on condensation polymers. *SN Applied Sciences*, 2019. 1: p. 1-19.
- [7] Mack, A.G., Flame retardants, halogenated. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [8] Hull, T., R. Law, and Å. Bergman, Environmental drivers for replacement of halogenated flame retardants. *Polymer Green Flame Retardants*, 2014: p. 119-179.
- [9] Pecht, M. and Y. Deng, Electronic device encapsulation using red phosphorus flame retardants. *Microelectronics Reliability*, 2006. 46(1): p. 53-62.
- [10] Hörold, S., Phosphorus-based and intumescent flame retardants, in *Polymer Green Flame Retardants*. 2014, Elsevier. p. 221-254.
- [11] Sonnier, R., et al., Relationships between the molecular structure and the flammability of polymers: Study of phosphonate functions using microscale combustion calorimeter. *Polymer*, 2012. 53(6): p. 1258-1266.
- [12] Velencoso, M.M., et al., Molecular firefighting—how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. 57(33): p. 10450-10467.
- [13] Nyamweya, N.N., Applications of polymer blends in drug delivery. *Future Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2021. 7: p. 1-15.
- [14] Yu, L., K. Dean, and L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in polymer science*, 2006. 31(6): p. 576-602.
- [15] Levchik, S.V. and E.D. Weil, Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends. *Journal of fire sciences*, 2006. 24(2): p. 137-151.
- [16] Zhao, P., et al., Regulating the microstructure of intumescent flame-retardant linear low-density polyethylene/nylon six blends for simultaneously improving the flame retardancy, mechanical properties, and water resistance. *ACS omega*, 2018. 3(6): p. 6962-6970.
- [17] Gu, J.-w., et al., Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings. *Surface and coatings technology*, 2007. 201(18): p. 7835-7841.
- [18] Sonnier, R., et al., Flame retardancy of phosphorus-containing ionic liquid based epoxy networks. *Polymer Degradation and Stability*, 2016. 134: p. 186-193.
- [19] Dong, L.-P., et al., A novel linear-chain polyamide charring agent for the fire safety of noncharring polyolefin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016. 55(26): p. 7132-7141.
- [20] Li, X., et al., Highly efficient flame retardant, flexible, and strong adhesive intumescent coating on polypropylene using hyperbranched polyamide. *Chemical Engineering Journal*, 2017. 324: p. 237-250.
- [21] Markham, R.L., Compatibilization of Polymer Blends, in *Elastomer Technology Handbook*. 2020, CRC Press. p. 731-748.
- [22] Castro, L., et al., Effects of mixing protocol on morphology and properties of PA6/ABS blends compatibilized with MMA-MA. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016. 133(27).



- [23] Bourbigot, S., et al., PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations. *Fire and Materials*, 2000. 24(4): p. 201-208.
- [24] Zhang, S., et al., Tailoring the localization of carbon nanotubes and ammonium polyphosphate in linear low-density polyethylene/nylon-6 blends for optimizing their flame retardancy. *Journal of Nanomaterials*, 2019. 2019: p. 1-13.
- [25] Lu, C., et al., Improving flame retardancy of linear low-density polyethylene/nylon 6 blends via controlling localization of clay and intumescent flame-retardant. *Polymer degradation and stability*, 2018. 153: p. 75-87.
- [26] Zhao, P., et al., Fabricating a partial wetting structure for improving the toughness of intumescent flame-retardant HDPE. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020. 137(12): p. 48735.
- [27] Bodzay, B., et al., Influence of rheological additives on char formation and fire resistance of intumescent coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 2011. 96(3): p. 355-362.
- [28] Vannier, A., et al., The use of POSS as synergist in intumescent recycled poly (ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 2008. 93(4): p. 818-826.
- [29] Sun, Y., et al., Surface modification of ammonium polyphosphate by supramolecular assembly for enhancing fire safety properties of polypropylene. *Composites Part B: Engineering*, 2020. 181: p. 107588.
- [30] Swain, S.K., S.K. Patra, and S.K. Kisku, Study of thermal, oxygen-barrier, fire-retardant and biodegradable properties of starch bionanocomposites. *Polymer composites*, 2014. 35(7): p. 1238-1243.