



مورفولوژی، خواص مکانیکی و بازدارندگی شعله آلیاژ پلی اتیلن (PE) / پلی (اتیلن-کو-وینیل استات) (EVA) حاوی
گرافیت قابل انبساط: اثر میزان EVA

رضاعسگری خوشنوی^۱، مهدی انتظام^{*۱}

^۱ گروه مهندسی شیمی و پلیمر، پردیس فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد
^{*} آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: m.entezam@yazd.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، مطالعات در زمینه مورفولوژی، خواص مکانیکی کششی و بازدارندگی شعله آلیاژهای PE/EVA حاوی گرافیت قابل انبساط (EG) با هدف بررسی اثر میزان EVA انجام شدند. برای این اساس، نمونه‌های آلیاژ با ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درصدوزنی (نسبت به PE) از EVA و ۱۰ درصدوزنی (نسبت به کل آلیاژ) از EG باروش اختلاطمذاب تحت شرایط مناسب تهیه شدند. نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل-میدانی (FE-SEM) نشان دادند که آلیاژها با ۲۵ و ۷۵ درصدوزنی از EVA دارای مورفولوژی ماتریس-فاز پراکنده و مورفولوژی آلیاژ با ۵۰ درصدوزنی از EVA از نوع بهم پیوسته است. از نتایج خواص مکانیکی کششی و شاخص حدی اکسیژن (LOI) نمونه‌های خالص PE و EVA و مقایسه آن‌ها با نتایج مشابه برای نمونه‌های کامپوزیت PE/EG و EVA/EG مشخص شد که اثر بازدارندگی شعله‌ی EG برای PE نسبت به EVA بیشتر است و اثر منفی EG بر استحکام کششی PE نیز تاحدی کمتر است درحالی‌که EG اثر منفی به‌مراتب کمتری بر افزایش طول در نقطه شکست EVA دارد. درتوافق با نتایج مشاهده شده برای اثر EG بر خواص PE و EVA، برای نمونه‌های آلیاژ نیز، حضور EVA و افزایش میزان آن اثر مثبتی بر بازدارندگی شعله‌ی EG و اثر منفی بر استحکام کششی نداشت اما در کاهش اثر منفی EG بر افزایش طول در نقطه‌ی شکست به‌طور قابل ملاحظه‌ی موثر بود.

واژگان کلیدی: بازدارندگی شعله، خواص مکانیکی، پلی اتیلن، پلی (اتیلن-کو-وینیل استات)، گرافیت قابل انبساط

۱- مقدمه

امروزه پلی‌الفین‌ها به‌دلایل داشتن خواص منحصر به فردی نظیر مقاومت شیمیایی بالا، قابلیت بازیافت مناسب، قیمت کم و فرآیندپذیری آسان، کاربردهای بسیاری را در صنایع مختلف نظیر لوله، فیلم، محصولات قابل انقباض حرارتی، بسته‌بندی، نساجی، روکش کابل‌های الکتریکی و خودروسازی به‌خود اختصاص داده‌اند. با این وجود از جمله مهمترین محدودیت‌های آن‌ها اشتعال‌پذیری بالا است که کاربردهای آن را محدود کرده است. بنابراین تقویت خواص بازدارندگی شعله در پلی‌الفین‌ها به یکی از مهمترین زمینه‌های تحقیقاتی دهه‌های اخیر تبدیل شده است. در این زمینه افزودنی‌های هالوژن‌دار، به‌عنوان موثرترین مواد برای ایجاد خواص بازدارندگی شعله شناخته شده‌اند، اما این نوع از افزودنی‌ها به‌دلیل تولید گازهای سمی درحین تجزیه، موجب به‌خطر افتادن جان افراد، ایجاد آسیب به محیط‌زیست و همچنین خوردگی دستگاه‌های فرایندی حین آمیزه‌سازی می‌شوند. به‌همین دلیل درسال‌های اخیر توسعه بازدارنده‌های شعله‌عاری از هالوژن مورد توجه قرار گرفته است [۱]. اما به دلیل کارایی کمتر افزودنی‌های عاری از هالوژن نسبت به افزودنی‌های حاوی هالوژن، برای دستیابی به خواص ضدشعله به میزان مناسب، میبایست درصد به مراتب بیشتری از این مواد درون پلیمر استفاده گردد؛ که این موضوع سبب افت شدید خواص فیزیکی مکانیکی پلیمر شده و کاربرد این مواد را در صنایع مختلف محدود می‌کند [۲]. با این وجود، تحقیقات نشان داده است که در میان افزودنی‌های عاری از هالوژن، سامانه‌ها با اثر گرماتورمی (Intumescent) دارای کارایی مناسبی برای بازدارندگی شعله هستند. این سامانه‌ها معمولاً از مواد مختلف شامل ماده تشکیل‌دهنده لایه ذغالی (به‌طورعمده پلی‌آل‌ها مانند پنتا‌ریتریتول)، کاتالیزگر تشکیل‌دهنده لایه ذغالی مانند آمونیوم



پلی فسفات و عامل پفزا (مانند ملامین) برای انبساط پلیمر مذاب، تشکیل می شوند. گرافیت با قابلیت انبساط (EG) یکی از افزودنی های عاری از هالوژن است که به تنهایی عملکردی مشابه با یک سامانه ی گرماتورمی داشته و می تواند خواص بازدارندگی شعله مناسبی را در سامانه های پلیمری ایجاد کند [۳].

برخی از محققین گزارش کرده اند که در میان پلی الفین ها بر خلاف PE، EVA با EG سازگاری دارد که باعث اثر منفی کمتر EG بر خواص مکانیکی EVA نسبت به PE می شود [۴]. بر این اساس، به عنوان فرضیه در نظر گرفته شد که حضور EVA در سامانه ی PE/EG نیز باید بر کارایی بالاتر EG و کاهش اثر منفی آن بر خواص مکانیکی سامانه کمک کند. با توجه به این فرضیه، هدف از اجرای این پژوهش، بررسی اثر میزان EVA در آلیاژ PE/EVA حاوی EG بر مورفولوژی، خواص مکانیکی و بازدارندگی شعله ی آلیاژ است.

۲- بخش تجربی

در این تحقیق پلی اتیلن سبک (LDPE, L2102TX00)، با شاخص جریان مذاب (۲/۱۶ kg و ۱۹۰ °C) ۱/۹ g/10min و دانسیته ۰/۹۲۱ gr/cm³ محصول پترو شیمی لاله ی ایران، EVA (VS430) با شاخص جریان مذاب (۲/۱۶ kg و ۱۹۰ °C) ۲/۵ g/10min و دانسیته ۰/۹۳۹ gr/cm³ حاوی ۱۹٪ وزنی وینیل استات محصول شرکت Lotte Chemical از کره جنوبی و گرافیت قابل انبساط (EG, 350 F5) با میزان انبساط ۳۵۰ cm³/g، سایز ذره ی ۳۰۰ μm، دمای شروع انبساط ۲۰۰-۲۳۰ °C و حاوی ۹۸٪ کربن محصول شرکت Graphit Kropfmühl از آلمان استفاده شدند.

آلیاژهای PE/EVA با ترکیب در صدهای وزنی مختلف EVA (۲۵، ۵۰ و ۷۵ نسبت به PE) بدون EG و حاوی ۴ در صد وزنی EG (نسبت به کل آلیاژ) با روش اختلاط مذاب با استفاده از دستگاه مخلوط کننده ی داخلی (Brabender W350 EHT) در دمای ۱۶۰ °C و با سرعت چرخش روتور ۶۰ rpm تهیه شدند. نمونه های PE و EVA خالص، همچنین کامپوزیت های PE/EG و EVA/EG حاوی ۱۰ wt.% از EG تحت شرایط مشابه با نمونه های آلیاژ تهیه شدند. آزمون های استاندارد برای انجام آزمون های شاخص حدی اکسیژن و خواص مکانیکی کششی با روش قالبگیری فشاری و با استفاده از دستگاه پرس گرم (DR Collin) در دمای ۱۶۰ °C و تحت فشار ۱۰ MPa آماده سازی شدند.

با هدف بررسی خواص ضد اشتعال نمونه ها، آزمون LOI با استفاده از دستگاه Candle Type Flammability Tester و بر اساس استاندارد ASTM D2863 انجام شد. خواص مکانیکی نمونه ها با استفاده از آزمون کشش توسط دستگاه کشش (Tensile, HIWA200) بر طبق استاندارد ASTM D638 اندازه گیری شدند. نتایج خواص مکانیکی گزارش شده میانگین مقادیر حاصل از سه اندازه گیری برای هر نمونه است. مطالعات مورفولوژی نمونه های آلیاژ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, MIRA III) انجام شدند. نمونه ها ابتدا در نیتروژن مایع شکسته شدند، سپس سطح شکست آنها توسط لایه نازکی از طلا پوشش دهی شد و تصاویر سطح شکست تحت بزرگنمایی های مختلف بدست آورده شدند.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر حاصل از آزمون FE-SEM را برای نمونه های آلیاژ PE/EVA/EG حاوی در صدهای وزنی مختلف از EVA نشان می دهد. بر اساس مشاهدات حاصل از این تصاویر، نمونه های آلیاژ غنی از PE (PE/EVA=۷۵/۲۵) و غنی از EVA (PE/EVA=۲۵/۷۵) دارای مورفولوژی ماتریس-فاز پراکنده هستند در حالیکه آلیاژ با نسبت وزنی یکسان از اجزاء پلیمری

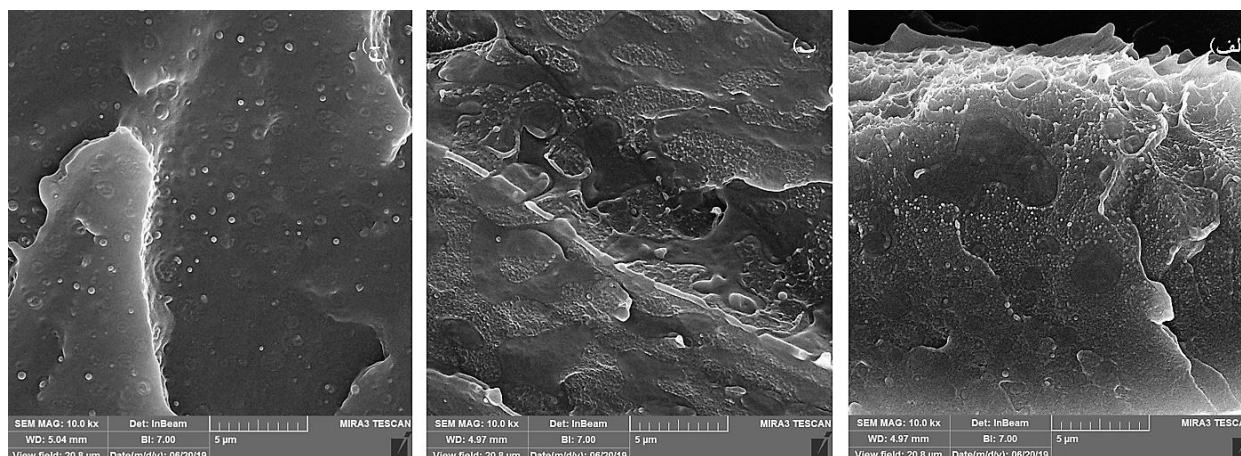
¹- Expandable graphite



(PE/EVA=۵۰/۵۰) دارای مورفولوژی بهم پیوسته است. تشکیل مورفولوژی بهم پیوسته برای آلیاژ در ترکیب درصدی نزدیک از دو جزء، در توافق با نزدیکی خواص رئولوژیکی PE و EVA استفاده شده در این پژوهش است [۵].

نتایج حاصل از آزمون LOI برای کلیه نمونه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. براساس این نتایج، در حالیکه نمونه‌های نمونه‌های آلیاژ PE/EVA مشابه با PE و EVA خالص دارای مقادیر LOI پایین (کمتر از ۲۱) هستند و در نتیجه اشتعال پذیری بالایی دارند، افزودن EG به آن‌ها منجر به افزایش قابل توجه LOI آن‌ها می‌شود. همچنین مشاهدات حین سوختن نمونه‌ها حاکی از آن بودند که حضور EG در نمونه‌ها منجر به عدم چکه کردن آن‌ها حین سوختن می‌شود. درحقیقت، EG با مکانیسم فاز جامد و با عملکردی مشابه با سامانه‌های بازدارنده شعله دارای اثر گرماتورمی، با ایجاد لایه‌ی ذغالی محافظ و منبسط شده در سطح نمونه به عنوان سدی در برابر انتقال گرما به پلیمر، نفوذ اکسیژن به توده‌ی آن و انتقال گازهای قابل اشتعال حاصل از سوختن پلیمر به فاز گاز (شعله) جلوگیری می‌کند و باعث ایجاد خواص بازدارندگی شعله در نمونه‌ها می‌شود [۶]. نکته‌ی حائز اهمیت دیگر درمورد نتایج آزمون LOI این است که کارایی EG جهت ایجاد خواص ضد شعله، برای نمونه‌ی آلیاژ غنی از PE بیشتر از دیگر نمونه‌های آلیاژ است. این نتیجه در توافق با کارایی بالاتر خواص ضد شعله‌ی EG برای PE نسبت به EVA است و به نظر می‌رسد که با وجود سازگاری میان EVA و EG، حضور آن در کنار PE، به افزایش کارایی EG جهت ایجاد خواص بازدارندگی شعله کمک نمی‌کند.

استحکام کششی و افزایش طول در نقطه‌ی شکست حاصل از آزمون کشش برای کلیه‌ی نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. این نتایج به وضوح نشان می‌دهند که حضور EG در نمونه‌های آلیاژ منجر به کاهش قابل توجه خواص مکانیکی آن‌ها می‌شود. با توجه به سازگاری میان EVA و EG انتظار آن است که حضور EVA در کنار PE منجر به افت کمتر خواص مکانیکی آلیاژ ناشی از افزودن EG به آن شود، اما براساس نتایج (جدول ۱)، این موضوع تنها درمورد افزایش طول در نقطه‌ی آلیاژ صدق می‌کند که با افزایش مقدار EVA در نمونه‌های آلیاژ نیز افت افزایش طول در نقطه‌ی شکست آلیاژ به دلیل حضور EG کمتر می‌شود. این نتیجه در توافق با تاثیر EG بر خواص مکانیکی PE و EVA خالص است. همانطور که از نتایج در جدول ۱ مشخص می‌شود، افزودن EG به EVA نسبت به PE منجر به افت افزایش طول در نقطه‌ی شکست به مراتب کمتری می‌شود در حالیکه استحکام کششی EVA حتی تا حدی بیشتر از PE به دلیل حضور EG کاهش می‌یابد.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) برای نمونه‌های آلیاژ PE/EVA/EG در درصدی وزنی مختلف از اجزاء پلیمری: (الف) (PE/EVA) (۷۵/۲۵)، (ب) (PE/EVA) (۵۰/۵۰) و (ج) (PE/EVA) (۲۵/۷۵)



جدول ۱. نتایج حاصل از آزمون LOI و خواص مکانیکی کششی نمونه‌ها

ردیف	نمونه	LOI	El@br (%)	کشش (Mpa)
۱	PE	۱۷/۵	۶۶۷ ± ۱۶	۱۳ ± ۰/۲
۲	EVA	۱۹	۱۲۱۷ ± ۳۵	۱۸ ± ۰/۸
۳	PE/EG	۲۲/۵	۶۵ ± ۱۶	۸ ± ۰/۲
۴	EVA/EG	۲۳/۵	۷۰۲ ± ۲۲	۹ ± ۰/۳
۵	(۷۵/۲۵) PE/EVA	۱۸/۵	۸۱۱ ± ۲۹	۱۳/۷ ± ۰/۱
۶	EG با ۱۰ wt.% (۷۵/۲۵) PE/EVA	۲۴	۱۰۰ ± ۱۹	۶/۴ ± ۰/۴
۷	(۵۰/۵۰) PE/EVA	۱۸/۵	۹۸۰ ± ۳۰	۱۴/۹ ± ۰/۷
۸	EG با ۱۰ wt.% (۵۰/۵۰) PE/EVA	۲۲/۵	۲۱۷ ± ۳۵	۶ ± ۰/۵
۹	(۲۵/۷۵) PE/EVA	۱۹/۵	۱۰۵۷ ± ۳۲	۱۵/۵ ± ۰/۳
۱۰	EG با ۱۰ wt.% (۲۵/۷۵) PE/EVA	۲۳/۵	۳۸۹ ± ۳۰	۶/۴ ± ۰/۵

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ضمن بررسی مورفولوژی آلیاژها بر پایه‌ی PE/EVA حاوی EG، اثر حضور و میزان EVA بر کارایی خواص بازدارندگی شعله EG و کاهش افت خواص مکانیکی کششی آلیاژ ناشی از افزودن EG به آن بررسی شد. براساس نتایج حاصل از آزمون FE-SEM آلیاژهای غنی از PE و غنی از EVA دارای مورفولوژی ماتریس-فاز پراکنده بودند و آلیاژ (PE/EVA) (۵۰/۵۰) مورفولوژی بهم‌پیوسته نشان داد. با وجود سازگاری میان EVA و EG، افزایش میزان EVA در نمونه‌های آلیاژ اثر مثبت بر افزایش کارایی خواص بازدارندگی شعله‌ی EG نداشت و این خواص برای نمونه‌ی آلیاژ غنی از PE بهتر از دیگر نمونه‌ها بود. همچنین حضور EVA در نمونه‌های آلیاژ منجر به کاهش کمتر افزایش طول در نقطه‌ی شکست آن‌ها ناشی از حضور EG در آن‌ها شد که این اثر با افزایش میزان EVA نیز تقویت شد.

مراجع

- [1] Liang, B., Hong, X., Zhu, M., Gao, C., Wang, C., & Tsubaki, N. (2015). Synthesis of novel intumescent flame retardant containing phosphorus, nitrogen and boron and its application in polyethylene. *Polymer Bulletin*, 72(11), 2967-2978.
- [2] Morgan AB, Wilkie CA, editors. Non-Halogenated Flame Retardant Handbook. Scrivener Publishing, (2014).
- [3] Lim, K. S., Bee, S. T., Sin, L. T., Tee, T. T., Ratnam, C. T., Hui, D., & Rahmat, A. R. (2016). A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites. *Composites Part B: Engineering*, 84, 155-174.
- [4] Xie, R., & Qu, B. (2001). Expandable graphite systems for halogen-free flame-retarding of polyolefins. I. Flammability characterization and synergistic effect. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(8), 1181-1189.
- [5] Utracki LA, Wilkie CA, editors. Polymer blends handbook. Dordrecht: Kluwer academic publishers, (2002).
- [6] Zheng, Z., Liu, Y., Zhang, L., & Wang, H. (2016). Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene. *Journal of materials science*, 51(12), 5857-5871.