# مورفولوژی، خواص ­مکانیکی ­­و بازدارندگی­شعله آلیاژ پلی­اتیلن (PE)/ پلی(اتیلن-کو- وینیل­استات) (EVA) حاوی گرافیت قابل انبساط: اثر میزان EVA

# رضاعسگری خشوئی1، مهدی انتظام\*،1

# 1 گروه مهندسی شیمی و پلیمر، پردیس فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد

٭آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: m.entezam@yazd.ac.ir

**چکیده**

**دراین پژوهش، مطالعات در زمینه­ی** مورفولوژی، خواص مکانیکی­کششی و بازدارنگی­شعله آلیاژهای PE/EVA حاوی گرافیت قابل­­انبساط (EG) با هدف بررسی اثر میزان EVA انجام­شدند. براین اساس، نمونه­های آلیاژ با 25، 50 و 75 درصد­وزنی (نسبت به PE) از EVA و 10 درصد­وزنی (نسبت به کل آلیاژ) از EG با­روش اختلاط­مذاب تحت شرایط­ مناسب تهیه­شدند. نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ ­الکترونی­ ­روبشی گسیل­میدانی(FE-SEM) نشان­دادند که آلیاژها با 25 و 75 درصد­وزنی از EVA دارای مورفولوژی ماتریس-فاز پراکنده­و مورفولوژی آلیاژ با 50 درصد­وزنی از EVA از نوع بهم­پیوسته است. از نتایج خواص مکانیکی­کششی­و شاخص­حدی­اکسیژن (LOI) نمونه­های خالص PE و EVA و مقایسه­ی آن­ها با نتایج مشابه برای نمونه­های کامپوزیت PE/EG و EVA/EG مشخص شد که اثر بازدارندگی­شعله­ی EG برای PE نسبت به EVA بیشتر است­و اثر منفی EG بر استحکام­کششی PE نیز تاحدی کمتر است درحالیکه EG اثر منفی به­مراتب کمتری بر افزایش طول در نقطه­شکست EVA دارد. درتوافق با نتایج مشاهده­شده برای اثر EG بر خواص PE و EVA، برای نمونه­های آلیاژ نیز، حضور EVA و افزایش میزان آن اثر مثبتی بر بازدارنگی شعله­ی EG و اثر منفی بر استحکام کششی نداشت اما درکاهش اثر منفی EG بر افزایش طول در­نقطه­ی شکست به­طور قابل­ملاحظه­ی موثر بود.

**واژگان کلیدی**: بازدارندگی­شعله، خواص­مکانیکی، پلی­اتیلن، پلی(اتیلن-کو-­وینیل­استات)، گرافیت قابل ­انبساط

**1- مقدمه**

امروزه پلی­الفین­ها به­دلایل داشتن خواص منحصر­به­فردی نظیر مقاومت­شیمیایی بالا، قابلیت بازیافت مناسب، قیمت­کم­ 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 کاربردشان را محدود کرده­است. بنابراین تقویت خواص بازدارندگی­شعله در پلی­الفین­ها به یکی از مهم­ترین زمینه­های تحقیقاتی دهه­ها­ی اخیر تبدیل شده­است. در این زمینه افزودنی­های هالوژن­دار، به­عنوان موثر­ترین مواد برای ایجاد خواص بازدارندگی­شعله 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 شعله عاری از هالوژن مورد توجه قرار گرفته­است[1]. اما به دلیل کارایی­کمتر 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 فیزیکی­مکانیکی پلیمر شده و کاربرد این مواد را در صنایع مختلف محدود می­کند[2]. با این وجود، تحقیقات نشان داده است که در میان افزودنی­های عاری از هالوژن، سامانه­ها با اثر گرماتورمی (Intumescent) دارای کارایی مناسبی برای بازدارندگی­شعله هستند. این سامانه­ها معمولاً از مواد مختلف شامل ماده تشکیل­دهنده لایه­ذغالی (به­طورعمده پلی­اُل­ها مانند پنتااِریتریتول)، کاتالیزگر تشکیل­دهنده لایه­ذغالی مانند آمونیوم پلی­فسفات ­و عامل پف­زا (مانند ملامین) برای انبساط پلیمرمذاب، تشکیل می­شوند. گرافیت با قابلیت انبساط[[1]](#footnote-1)(EG) یکی از افزودنی­های عاری از هالوژن است که به تنهایی عملکردی مشابه با یک سامانه­­ی گرماتورمی داشته ­و می­تواند خواص بازدارندگی­شعله مناسبی را در سامانه­های پلیمری ایجاد­کند[3].

برخی از محققین گزارش کرده­اند که در میان پلی­الفین­ها بر خلاف PE، EVA با EG سازگاری دارد که باعث اثر منفی کمتر EG بر خواص مکانیکی EVA نسبت به PE می­شود[4]. بر این اساس، به عنوان فرضیه در نظر گرفته شد که حضور EVA در سامانه­ی 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 شعله­ی آلیاژ است.

**2- بخش تجربی**

در این تحقیق پلی­اتیلن سبک (LDPE, L2102TX00)، با شاخص جریان مذاب (kg 16/2 و °C 190) g/10min 9/1 ­و دانسیته gr/cm3 921/0 محصول پتروشیمی­لاله­ی ایران، EVA (VS430) باشاخص جریان مذاب (kg 16/2 و °C 190) g/10min 5/2 ­و دانسیته gr/cm3 939/0 حاوی 19% وزنی وینیل­استات محصول شرکت Lotte Chemical از کره­جنوبی و گرافیت قابل ­انبساط (EG, 350 F5) با میزان انبساط cm3/g 350، سایز­ ذره­ی µm 300­­، دمای شروع انبساط °C 230-200 و حاوی 98% کربن محصول شرکت ­Graphit Kropfmühl از آلمان استفاده شدند.

آلیاژهای PE/EVA با ترکیب­ درصدهای وزنی مختلف EVA (25، 50 و 75 نسبت به PE) بدون EG و حاوی 4 درصد وزنی EG (نسبت به کل آلیاژ) با روش اختلاط مذاب با استفاده از دستگاه مخلوط کننده­ی داخلی (Brabender W350 EHT) در دمای °C 160 و با سرعت چرخش روتور rpm 60 تهیه شدند. نمونه­های PE و EVA خالص، همچنین کامپوزیت­های PE/EG و EVA/EG حاوی wt.% 10 از EG تحت شرایط مشابه با نمونه­های آلیاژ تهیه شدند. آزمونه­های استاندارد برای انجام آزمون­های شاخص حدی اکسیژن و خواص مکانیکی کششی با روش قالبگیری فشاری و با استفاده از دستگاه پرس گرم (DR Collin) در دمای °C 160 و تحت فشار MPa 10 آماده­سازی شدند.

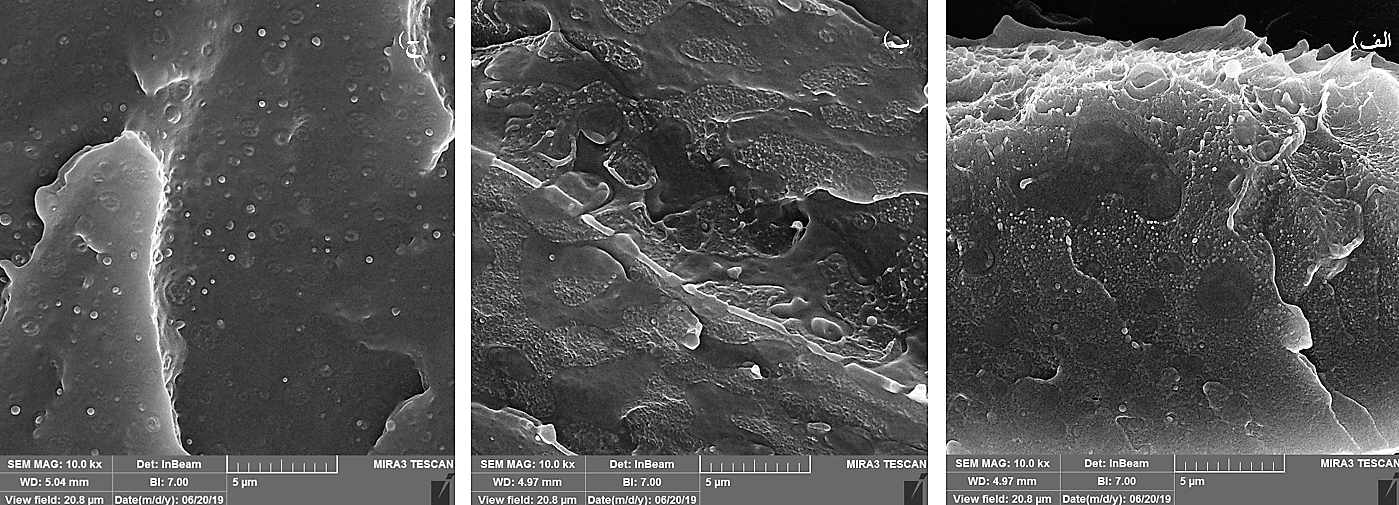
با هدف بررسی خواص ضد اشتعال نمونه­ها، آزمون LOI با استفاده از دستگاه Candle Type Flammability Tester و بر اساس استاندارد ASTM D2863 انجام­شد. خواص مکانیکی نمونه­ها با استفاده از آزمون کشش توسط دستگاه کشش (Tensile, HIWA200) بر طبق استاندارد ASTM D638 اندازه­گیری­ شدند. نتایج خواص مکانیکی گزارش شده میانگین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

**3- نتايج و بحث**

شکل 1 تصاویر حاصل از آزمون FE-SEM را برای نمونه­های آلیاژ PE/EVA/EG حاوی درصد­های وزنی مختلف از EVA نشان می­دهد. بر اساس مشاهدات حاصل از این تصاویر، نمونه­های آلیاژ غنی از PE (25/75=PE/EVA) و غنی از EVA (75/25=PE/EVA) دارای مورفولوژی ماتریس-فاز پراکنده هستند درحالیکه آلیاژ با نسبت وزنی یکسان از اجزاء پلیمری (50/50=PE/EVA) دارای مورفولوژی بهم­پیوسته است. تشکیل مورفولوژی بهم­پیوسته برای آلیاژ در ترکیب درصدهای نزدیک از دو جزء، در توافق با نزدیکی خواص رئولوژیکی PE و EVA استفاده شده در این پژوهش است[5].

نتایج حاصل­از آزمون LOI برای کلیه نمونه­ها در جدول1 گزارش ­شده است. بر اساس این نتایج، در حالیکه نمونه­های نمونه­های آلیاژ PE/EVA مشابه با PE و EVA خالص دارای مقادیر LOI پایین (کمتر از 21( هستند و در نتیجه اشتعال­پذیری بالایی دارند، افزودن EG به آن­ها منجر­به افزایش قابل توجه LOI آن­ها می­شود. همچنین مشاهدات حین سوختن نمونه­ها حاکی از آن بودند که حضور EG در نمونه­ها منجر­به عدم چکه کردن آن­ها حین سوختن می­شود. در­حقیقت، EG با مکانیسم فاز­جامد­و با عملکردی مشابه­با سامانه­های بازدارنده­ی­شعله دارای اثر­گرماتورمی، با ایجاد لایه­ی­ذغالی محافظ­و منبسط­شده در­سطح نمونه به­عنوان سدی در برابر انتقال­گرما به­پلیمر، نفوذ اکسیژن به توده­ی آن­و انتقال گازهای قابل اشتعال حاصل­از سوختن پلیمر به فاز­گاز (شعله) جلوگیری می­کند­و باعث ایجاد خواص بازدارندگی­شعله در نمونه­ها می­شود]6[. نکته­ی حائز اهمیت دیگر در­مورد نتایج آزمون LOI این است که کارایی EG جهت ایجاد خواص ضدشعله، برای نمونه­ی آلیاژ غنی از PE بیشتر از دیگر نمونه­های آلیاژ است. این نتیجه در­توافق با کارایی­بالاتر خواص ضد­شعله­­ی EG برای PE نسبت به EVA است­و به نظر می­رسد که با وجود سازگاری میان EVA و EG، حضور­آن در­کنار PE، به افزایش کارایی EG جهت ایجاد خواص بازدارندگی­شعله کمک نمی­کند.

**استحکام کششی­و افزایش طول در­نقطه­ی شکست حاصل­از آزمون کشش برای کلیه­ی نمونه­ها در جدول 1 ارائه شده است. این** نتایج به وضوح نشان می­دهند که حضور EG در نمونه­های آلیاژ منجر­به کاهش قابل­توجه خواص­مکانیکی آن­ها می­شود. با توجه به سازگاری میان EVA و EG انتظار آن است که حضور EVA در­کنار PE منجر به افت کمتر خواص­مکانیکی آلیاژ ناشی از افزودن EG به آن شود، اما بر اساس نتایج (جدول 1)، این موضوع تنها در­مورد افزایش طول در­نقطه­ی آلیاژ صدق می­کند که­با افزایش مقدار EVA در نمونه­های آلیاژ نیز افت افزایش طول در نقطه­ی شکست آلیاژ به دلیل حضور EG کمتر می­شود. این نتیجه در­توافق با تاثیر EG بر خواص­مکانیکی PE و EVA خالص است. همانطور که از­نتایج در جدول 1 مشخص می­شود، افزودن EG به EVA نسبت­به PE منجر­به افت افزایش طول در نقطه­ی شکست به مراتب کمتری می­شود در­حالیکه استحکام کششی EVA حتی تا حدی بیشتر از PE به­دلیل حضور EG کاهش می­یابد.

****

شكل 1.  **تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل­میدانی (**FE-SEM**) برای نمونه­های آلیاژ** PE/EVA/EG **با درصدهای وزنی مختلف از اجزاء پلیمری: (الف) (**PE/EVA**)(25/75)، (ب) (**PE/EVA**)(50/50) و (ج) (**PE/EVA**)(75/25)**

جدول 1. نتایج حاصل از آزمون LOI و خواص مکانیکی کششی نمونه­ها

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ردیف | نمونه | LOI | El@br  (%) | کشش  (Mpa) |
| 1 | PE | 5/17 | 16 ± 667 | 2/0 ± 13 |
| 2 | EVA | 19 | 35 ± 1217 | 8/0 ± 18 |
| 3 | PE/EG | 5/22 | 16 ± 65 | 2/0 ± 8 |
| 4 | EVA/EG | 5/23 | 22 ± 702 | 3/0 ± 9 |
| 5 | PE/EVA (25/75) | 5/18 | 29 ± 811 | 1/0 ± 7/13 |
| 6 | PE/EVA (25/75) با wt.% 10 از EG | 24 | 19 ± 100 | 4/0 ± 4/6 |
| 7 | PE/EVA (50/50) | 5/18 | 30 ± 980 | 7/0 ± 9/14 |
| 8 | PE/EVA (50/50) با wt.% 10 از EG | 5/22 | 35 ± 217 | 5/0 ± 6 |
| 9 | PE/EVA (75/25) | 5/19 | 32 ± 1057 | 3/0 ± 5/15 |
| 10 | PE/EVA (75/25) با wt.% 10 از EG | 5/23 | 30 ± 389 | 5/0 ± 4/6 |

4**- نتيجه‌گيری**

دراین پژوهش، ضمن بررسی مورفولوژی آلیاژها برپایه­ی PE/EVA حاوی EG، اثر حضور­و میزان EVA برکارایی خواص بازدارندگی­شعله 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 بودند­و آلیاژ (PE/EVA)(50/50) مورفولوژی بهم­پیوسته نشان داد. با وجود سازگاری میان EVA و EG، افزایش میزان EVA در نمونه­های آلیاژ اثر مثبت بر افزایش کارایی خواص بازدارندگی­شعله­ی 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.

1. 1- Expandable graphite [↑](#footnote-ref-1)