



بهبود خاصیت کند سوز شونده‌گی نایلون ۶ با استفاده از نانو رس و آمونیوم پلی فسفات

اعظم محمدی^۱، محمد یوسفی^۲، شروین احمدی^۳، سیما حبیبی^{۴*}

چکیده

در این تحقیق تهیه یک نانو کامپوزیت کند سوز شده از کاپرولاکتام (مونومر پلی آمید ۶)، در حضور ذرات رس و آمونیوم پلی فسفات بوسیله پلیمریزاسیون درجا بررسی شد. ریزساختار و میزان پراکندگی نانو ذرات بوسیله آزمون گره‌های XRD و TEM آشکار گردید. رفتار سوختن نانو کامپوزیت پلی آمید ۶ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و بهبود قابل توجهی در عملکرد آن در مقابل آتش، بر طبق نتایج آزمون‌های شاخص اکسیژن محدود (LOI) و UL-94 مشاهده گردید. **کلمات کلیدی:** نایلون ۶-نانو کامپوزیت-نانورس-کند سوز شونده‌گی - ریز ساختار-پلیمریزاسیون درجا.

Abstract

The preparation of a fire retardant Nano composite of Caprolactam (monomer PA6) / clay/ ammonium polyphosphate, by in situ polymerization was investigated. The burning behavior Nano Composites with 1 wt% of clay and 10 wt% of ammonium Polyphosphate was investigated. The extent of dispersion of the Nano clays was quantified by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Significant improvements in fire retardant performance were observed for the PA6/Nano clay / APP from limiting oxygen index and UL-94.

Keywords: nylon6, Nano composite, oregano clay, flame retardancy, morphology, in situ polymerization.

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران، ایران.

۲. دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران، ایران.

۳. پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران.

*۴. دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران، ایران. مسئول مکاتبات: s.habibi@iausr.ac.ir

۱. مقدمه

امروزه استفاده از مواد پلیمری در زندگی، بعلاوه خواص بی نظیر آنها مانند وزن کم و آسانی فرآوری، به طور چشمگیری افزایش یافته است. اما پلیمرها قابلیت احتراق نسبتاً بالایی دارند و اکثر آنها در طول سوختن، دود و گازهای سمی و خورنده تولید می‌کنند. در نتیجه اصلاح رفتار پلیمرها در مقابل آتش، چالش اصلی در جهت کاربردی تر نمودن آنها می‌باشد. افزودنی‌های کند سوز کننده، احتمال ضرر و زیان آتش و انتشار آن را کاهش می‌دهند. عملکرد این دسته از مواد به صورت افزایش زمان احتراق، بهبود توانایی خود خاموش شونده‌گی پلیمرها، کاهش شدت رهایش گرما و جلوگیری از چکه کردن پلیمر مذاب حین سوختن می‌باشد. پلی آمید ۶ یکی از مهمترین پلیمرهای مهندسی می‌باشد. تحقیقات حاکی از آن است که حتی مقادیر کم نانو ذرات خاک رس در پلی آمید ۶ عملکرد خوبی در کند سوز نمودن این پلیمر دارد [۱-۳]. لازم به ذکر است که استفاده از مواد ضد آتش کمکی به همراه نانو رس می‌تواند در عملکرد کند سوزی نانو کامپوزیت نایلون ۶/نانو رس به صورت بهینه عمل کرده، عملکرد آن را بهبود بخشد. این دسته از مواد با شکل دادن لایه ای محافظ بر روی سطح پلیمر به هنگام سوختن از پیشرفت آتش جلوگیری می‌کنند [۴ و ۵]. در این تحقیق، طی فرآیند اختلاط واکنشی مذاب در راکتور شیشه ای با روش پلیمریزاسیون در جا نانو کامپوزیت پلی آمید ۶/ذرات رس و پلی آمید ۶/ذرات رس / آمونیوم پلی فسفات تولید شد. با استفاده از فرآیند اختلاط مذاب طی اکستروژن، اثر میدان تنش بر تفکیک و توزیع خاک رس و ماده کند سوز کننده (آمونیوم پلی فسفات) بررسی گردید. همچنین ریز ساختار نمونه‌ها با استفاده از آزمون‌های XRD و TEM و خاصیت شعله وری آنها توسط آزمون‌های LOI و UL-94 مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و آزمایشات

۲.۱. مواد

مواد اولیه مورد استفاده در این پروژه شامل: مونومر کاپرولاکتام (CL) محصول شرکت BASF کشور آلمان، با نام تجاری ε-Caprolactam، سدیم کاپرولاکتام به عنوان شتاب دهنده، تهیه شده از شرکت کرانگین (ایران)، فعال کننده بر پایه هگزا متیلن دی ایزوسیانات (HDI) تهیه شده از شرکت Rhodia (فرانسه)، آمونیوم پلی فسفات (APP) تهیه شده از شرکت Bondheim (اتریش) و خاک رس با نام تجاری Cloisite 15 A محصول شرکت Southern Clay (آمریکا) می‌باشد.

۲.۲. دستگاه ها

دستگاه پراش اشعه ایکس (X-ray diffraction) با نام تجاری Philips X' Pert در (۱۰-۰) = 2θ . جریان دستگاه ۳۰mA و ولتاژ آن ۴۰kv بود. در این دستگاه از پرتو اتم کبالت با طول موج $1/78897 \text{ \AA}$ به عنوان آشکار ساز استفاده شد.

برای مشاهده نحوه توزیع نانو ذرات خاک رس و شکل نهایی قرارگیری صفحات آن همچنین نحوه توزیع فاز پراکنده در فاز پیوسته، نمونه‌ها به وسیله دستگاه برش (Ultra Microtome) با نام تجاری Reichert OMU3 ساخت شرکت Reichert (اتریش) به ضخامت ۸۰nm در دمای 50°C برش داده شدند. سپس این نمونه‌های آماده شده، به کمک دستگاه TEM مدل EM208S ساخت شرکت Philips کشور هلند با ولتاژ 100kV تصویربرداری شدند.

برای اندازه گیری میزان اشتعال پذیری، نمونه‌ها در شرایط محیطی 25°C و ۳۲٪ و به صورت ورقه با روش ASTM D2863-08 مورد آزمون شاخص اکسیژن محدود (LOI) قرار گرفتند.

به منظور بررسی وقوع چکه ی آتش و مشاهده ی طولی که از نمونه می سوزد یعنی میزان روندگی آتش نمونه‌ها به صورت ورقه با روش ASTM D 3801 مورد آزمون UL-94 قرار گرفتند.

اکسترودر دو پیچه از نوع ZSK25 ساخت شرکت Coperion آلمان دارای ۶ المان حرارتی و مجهز به سیستم خوراک دهی هوشمند و گرانول ساز رشته ای می باشد. مدت اقامت در این دستگاه ۳ دقیقه و دمای اعمال شده به ترتیب 220°C ، ۲۰۰، ۱۵۰، ۱۶۰ بود. این دستگاه بصورت همسوگر و خود تمیز کننده عمل می کند و نسبت طول به قطر آن (l/d) آن ۴۴ است.

۳. روش آزمایش

۱.۳. اختلاط کاپرولاکتام و نانورس

به منظور اختلاط کاپرولاکتام و ذرات رس، پس از ذوب مونومر کاپرولاکتام، به میزان یک درصد وزنی به آن ذرات رس اضافه شد و در ری اکتور شیشه ای زیر اتمسفر نیتروژن با سرعت ۱۳۰۰ rpm به مدت ۸ ساعت مخلوط شدند. سپس این مخلوط به مدت ۴۸ ساعت در دمای 55°C در گرم خانه خلاء نگه داری شد.

۲.۳. فرایند پلیمریزاسیون کاپرولاکتام در مجاورت نانو رس

پلیمر شدن این مخلوط در دمای 160°C پس از مدت زمان ۲ دقیقه با درصد وزنی ۹۲٪ مخلوط کاپرولاکتام و نانو ذرات رس و ۴٪ فعال کننده و ۴٪ شتاب دهنده انجام شد.

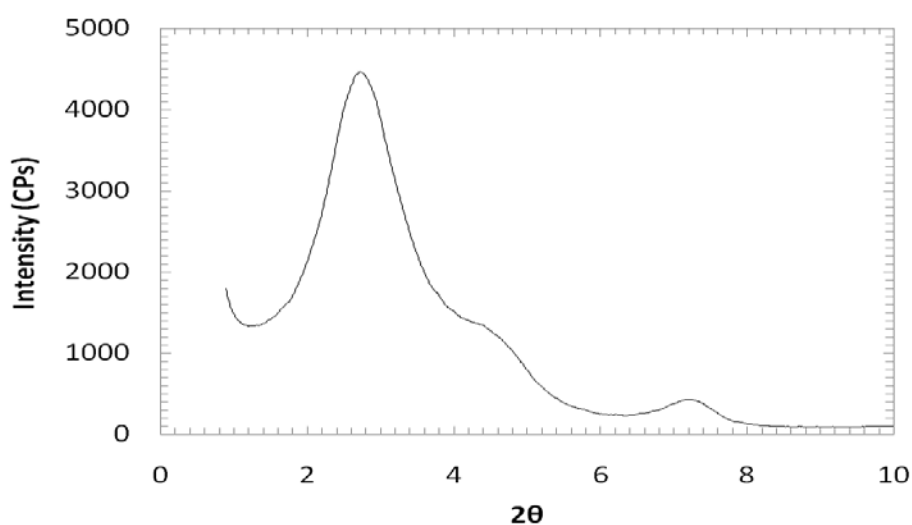
۳.۳. فرایند پلیمریزاسیون کاپرولاکتام در مجاورت نانو رس و آمونیوم پلی فسفات

در این فرایند مخلوط کاپرولاکتام و نانو ذرات رس تهیه شده در مرحله قبل ذوب شد، سپس آمونیوم پلی فسفات با در صد وزنی ۱۰ در صد به آن اضافه و مخلوط شدند. پس از یکنواخت شدن آنها با اضافه شدن فعال کننده و شتاب دهنده هر کدام با درصد وزنی ۴ درصد در ری اکتور شیشه ای در حضور نیتروژن پس از زمان ۴ دقیقه و در دمای 180°C فرایند پلیمر شدن رخ داد. سپس نانو کامپوزیت حاصل (پلی آمید ۶/نانوذرات رس / آمونیوم پلی فسفات) تحت فرایند اکستروژن قرار گرفت.

۴. نتایج و بحث

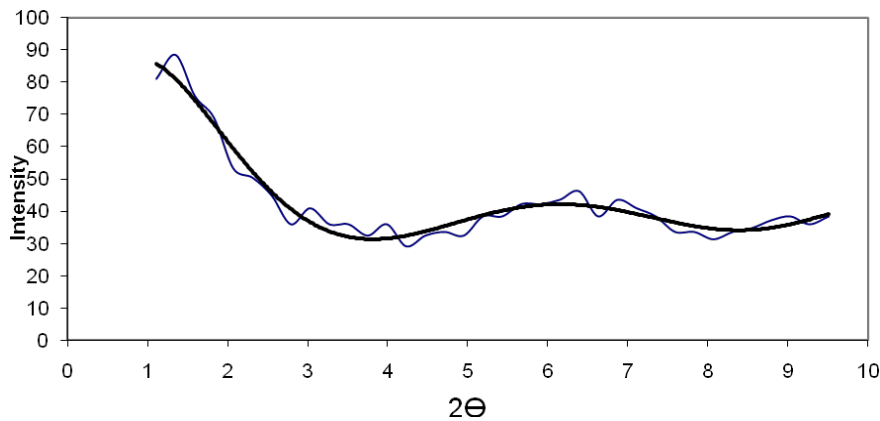
۱.۴. آزمون XRD

به منظور بررسی ساختار صفحات خاک رس درون بستر پلیمر، آزمون پراش اشعه X در زوایای (10° - 2°) انجام شد و نمونه ی پلی آمید ۶ / ذرات رس، طی دو مرحله (قبل و بعد از فرایند اکستروژن) مورد آزمون قرار گرفت.



شکل ۱. نمودار پراش اشعه X برای خاک رس Cloisite 15 A

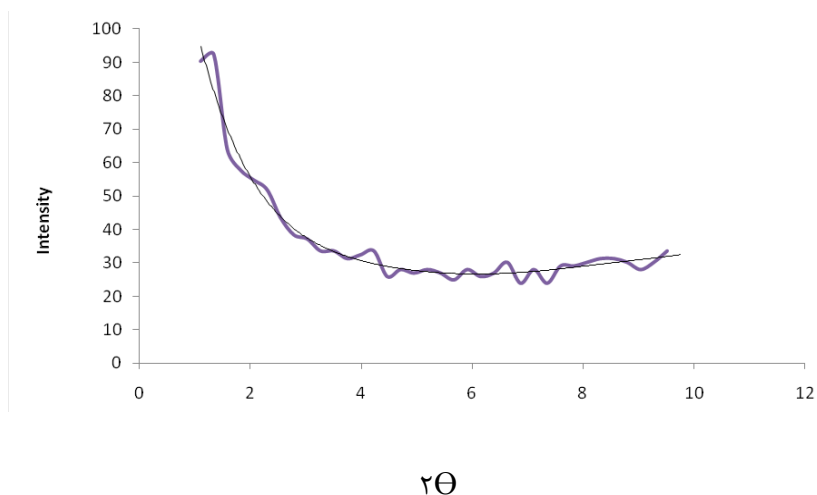
شکل ۱ طیف مربوط به پراش اشعه X خاک رس (Cloisite 15 A) است. همانگونه که مشاهده می شود خاک رس در سه زاویه دارای سه قله متمایز است که قله اول از طرف چپ (بزرگتر) در $2\theta = 2^\circ$ کمتر، مشخص کننده فاصله بین لایه ای خاک رس، یعنی معیاری بر میزان وارد شدن زنجیره اصلاح کننده در بین لایه های سیلیکاتی است. ($2\theta = 2,7^\circ$ ، $d = 31,5$). قله مشاهده شده در بیشترین 2θ یعنی قله سوم ($2\theta = 7,2^\circ$ ، $d = 12,3$) مربوط به مونت موریلونیت خالص است که توسط زنجیره های آلکیل آمونیوم اصلاح نشده است. بنابراین دخول زنجیره های پلیمری در فواصل بین آنها مشکلتر و امکان جدایش آنها کمتر است. قله میانی که در واقع بیشتر به شانه ای متصل به قله اول شباهت دارد، ($2\theta = 4,6^\circ$ ، $d = 19,2$) مربوط به دسته ای از لایه های سیلیکاتی مونت موریلونیت است که عملیات اصلاح برای آنها کامل نبوده است، زیرا مدت زمان اصلاح بر میزان فواصل بین لایه ای تاثیر بسزایی دارد.



شکل ۲. پراش اشعه X برای نمونه ی پلی آمید ۶ / ذرات رس ، قبل از اکستروژن

در نمونه ی پلی آمید ۶ / ذرات رس، ساخته شده در ری اکتور شیشه ای و قبل از فرایند اکستروژن (شکل ۲) صفحات رس که دارای جذبی در محدوده $7/8^\circ$ بود از یکدیگر فاصله گرفته و شاخص جذب به زوایای پایینتر منتقل شده است. این انتقال نشان از افزایش فاصله میان صفحات سیلیکاتی دارد.

همچنین محو شدن طیف مربوط به جذب $2/7^\circ$ و $4/9^\circ$ بیانگر این نکته می باشد که مقداری از خاک رس نیز ورقه - ورقه شده است [۷۰]. با توجه به موارد گفته شده ساختار پلی آمید ۶ / ذرات رس احتمالاً مخلوطی از ساختارهای بین لایه ای و ورقه ای بوده است.



شکل ۳. نمودار پراش اشعه X برای نمونه‌ی پلی‌آمید ۶ / ذرات رس ، بعد از فرایند اکستروژن

همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می شود، بواسطه میدان تنش موجود در فرایند اکستروژن، صفحات کلی از یکدیگر فاصله پیدا کرده و به این واسطه، محل پیک‌های مشخصه خاک رس به 2θ پایین‌تر از 20° منتقل شده که خارج از محدوده حساسیت دستگاه است.

بر طبق مطالعات گذشته [۸-۶] این وضعیت بیانگر فاصله گرفتن و جدایش صفحات سیلیکاتی خاک رس و، وارد شدن زنجیرهای پلیمری به این فضا و در نتیجه میل به ایجاد ساختار ورقه‌ای است.

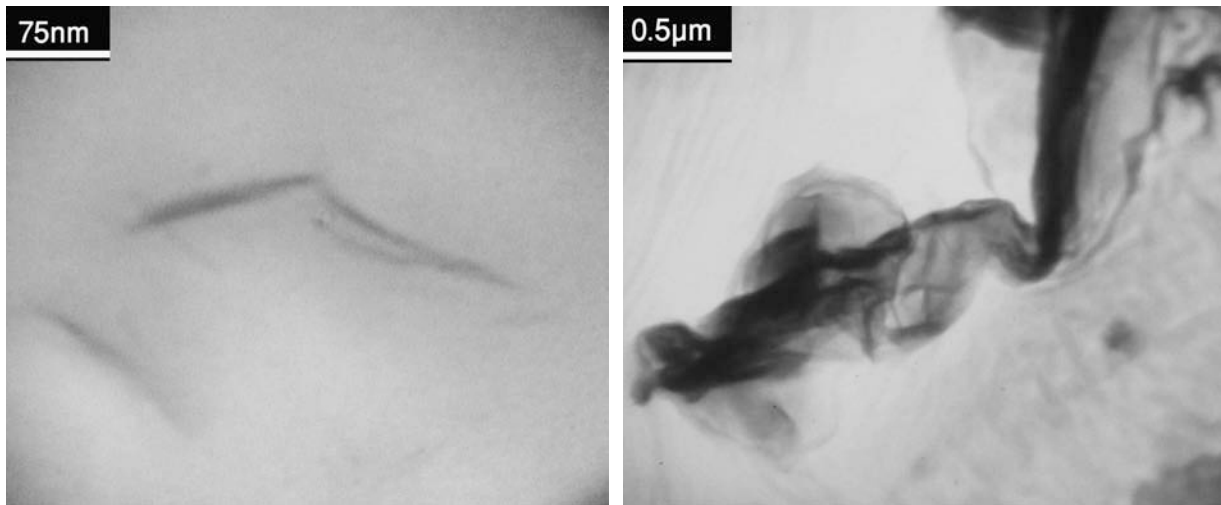
به دلیل قطبیت پلی‌آمید ۶ و گرانی‌تری پایین مونومر کاپرولاکتام، همچنین ماهیت اصلاح کننده‌های سطحی Cloisite 15A، زنجیرهای پلی‌آمید ۶ سازگاری مناسبی با ذرات رس داشته‌اند. بنابراین زنجیرهای پلی‌آمید ۶ وارد لایه‌های سیلیکاتی خاک رس شده و باعث افزایش فاصله میان این صفحات شده‌اند که نتایج XRD و TEM این روند را تأیید کرده اند .

۲.۴.۴. آزمون TEM

از آنجاییکه آزمون XRD به تنهایی قادر نیست نحوه پخش لایه‌های سیلیکاتی را درون زمینه پلیمر مشخص کند و به آزمون دیگری مانند TEM برای مشاهده ساختار نیاز است، براین اساس آزمون TEM روی نمونه‌های حاصل از فرایند اختلاط واکنشی مذاب انجام شد. شکل ۴ تصاویر TEM پلی‌آمید ۶/ نانو ذرات رس را قبل و شکل ۵ بعد از فرایند اکستروژن، نشان می دهد. بعد از فرایند اکستروژن لایه های کاملاً جدا شده از صفحات سیلیکاتی، به خوبی قابل مشاهده هستند و تجمعاتی از صفحات نانو خاک رس مشاهده نمی شود، با نگاه دقیق مشخص می شود که ورقه‌های نانو ذرات خاک رس در

محیط به شکل رشته‌های جدا و بدون نظم مستقر شده اند که بیانگر ساختار ورقه‌ای است. که این مسئله تایید کننده نتایج به دست آمده از آزمون XRD و در نتیجه ورقه - ورقه شدن خاک رس است.

در این نمونه ها، فرایند اکستروژن به دلیل ایجاد میدان تنش قوی نسبت به فرایند انجام شده در ری اکتور شیشه ای، در کنار افزایش جرم مولکولی به واسطه افزایش زمان اقامت نمونه ها، سبب ایجاد این ساختار شده است.



شکل ۵. تصاویر TEM پلی آمید ۶/ نانوذرات رس بعد از فرایند اکستروژن

شکل ۴. تصاویر TEM پلی آمید ۶/ نانوذرات رس قبل از فرایند اکستروژن

۳.۴. آزمون های شعله

نتایج حاصل از آزمون LOI و UL - 94 بر روی نمونه ها، در جدول ۱ نشان داده شده است. مشاهده می شود که قبل از فرایند اکستروژن مقدار LOI از ۱۹ در پلی آمید ۶ به ۲۵ در پلی آمید ۶ / نانوذرات رس و به ۲۹ در پلی آمید ۶ / نانوذرات رس / آمونیوم پلی فسفات، افزایش می یابد. مقدار UL - 94 از V2 (بسبب چکه کردن) در پلی آمید ۶ و پلی آمید ۶ / نانوذرات رس به V1 در پلی آمید ۶ / نانوذرات رس / آمونیوم پلی فسفات می رسد.

بعد از فرایند اکستروژن مقدار LOI از ۱۹ در پلی آمید ۶ به ۲۶ در پلی آمید ۶ / نانوذرات رس و به ۳۲ در پلی آمید ۶ / نانوذرات رس / آمونیوم پلی فسفات افزایش می یابد. مقدار UL - 94 از V2 (بسبب چکه کردن) در پلی آمید ۶ به V1 در پلی آمید ۶ / نانوذرات رس و به V0 در پلی آمید ۶ / نانوذرات رس / آمونیوم پلی فسفات بهبود می یابد. این امر به این دلیل است که توزیع و تفکیک ذرات تاخیر اندازنده شعله در اکستروژن بهتر شده و سطح تماس افزایش یافته است، در نتیجه

راندمان عامل تاخیر انداز شعله افزایش می یابد. ضمنا نانو ذرات خاک رس و آمونیوم پلی فسفات هر دو در فاز جامد عمل می کنند و تشدید کننده اثر یکدیگر می باشند و این دو به همراه هم سبب بهبود خود خاموش شوندگی پلیمر و کاهش چکه آتش می شوند. همچنین لایه زغال موثرتری تشکیل می دهند که با اختلال در سیکل سوختن مانع انتقال جرم به منطقه شعله و گرما و اکسیژن به سطح پلیمر می شود.

جدول ۱. مقادیر LOI و UL-94 نمونه ها قبل و بعد از فرایند اکستروژن

قبل از فرایند اکستروژن				بعد از فرایند اکستروژن			
نمونه							
UL-94	LOI	UL-94	LOI	UL-94	LOI	UL-94	LOI
V2	۱۹	V2	۱۹	پلی آمید ۶			
V1	۲۶	V2	۲۵	پلی آمید ۶ / نانو ذرات خاک رس (۱٪ وزنی)			
V0	۳۲	V1	۲۹	پلی آمید ۶ / نانو ذرات خاک رس (۱٪ وزنی) / آمونیوم پلی فسفات (۱۰٪ وزنی)			

۵. نتیجه گیری

نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که بر طبق الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و تصویر برداری TEM، نانوکامپوزیت پلی آمید/خاک رس قبل از فرایند اکستروژن دارای ساختار بین لایه ای و ورقه ای است. بعد از فرایند اکستروژن به دلیل اثر میدان تنش بالا در پراکنش نانو ذرات خاک رس، نانو کامپوزیت ساختار ورقه ای دارد. همچنین نتایج نشان می دهد نانو ذرات رس به همراه آمونیوم پلی فسفات به سبب تشکیل لایه ای زغال مانند بر سطح پلیمر موجب کاهش اشتعال پذیری و قطع چکه ی آتش در پلی آمید ۶ شده است. پس از فرایند اکستروژن به دلیل افزایش توزیع و تفکیک ذرات تاخیر اندازنده شعله و افزایش سطح تماس، راندمان عامل تاخیر انداز شعله بیشتر شده است.

۶. منابع

- [1] DY.Wang, XQ.Liu, JS.Wang, YZ.Wang, AA.Stec, T.Richard Hull ., Polymer Degradation and Stability., Vol **94**., pp.544-549., 2009.
- [2] Y.Cai, N.Wu, Q.Wei, K.Zhang, Q.Xu, W.Gao, L.Song, Y.Hu., Surface & Coatings Technology., Vol **203**., pp.264-270., 2008.

-
- [3] T.Kashiwagi., Polymer., Vol **44.**, pp.881-891., 2004.
- [4] A.Dasari,ZZ. Yu, YW.Mai, S.Liu., Nanotechnology., Vol **18.**, pp.445-602., 2007.
- [5] H.Ishida, S.Campbell , J.Blackwell, "General Approach to Nanocomposites Preparation ".,Vol **12.**, pp. 1260-1268., 2000.
- [6] Z.Kadlecova, R. Puffr, J. Baldrian, P.Schmidt, J. Roda, J. Brozek., European Polymer Journal., Vol**44.**, pp.2798-2806., 2008.
- [7] S.Ahmadi., Iranian Polymer Journal., Vol **19(3).**, pp.229-240., 2010.
- [8] S.HAbibi, A.Rashidi., S.Bazgir, A.A.Katbab, M.Montazer., Asian Journal of chemistry., Vol.**21.**, No.6., pp.4881-4888., 2009.