

کاربرد نانو ذرات کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات به عنوان بازدارنده شعله در

تهیه نانوکامپوزیت الیاف پلی استری مقاوم به شعله

شهره فکوری ناو، هادی فلاح معافی *

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۲۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۸/۱۰

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۰۸

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت های پلیمری مقاوم به شعله با الیاف پلی استر و نانو مواد معدنی به منظور بررسی کاهش اشتعال پذیری تهیه شدند. نانو کلسیم تترا بورات و نانو باریم تترا بورات با روش رسوب دهی بر روی الیاف پلی استری (پلی اتیلن ترفتالات) جهت تهیه نانوکامپوزیت سنتز گردید. نمونه ها با استفاده از روش هایی از قبیل پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDS)، طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، تست اشتعال پذیری عمودی، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مشخصه یابی شدند. نانو مواد معدنی سنتز شده با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر بدون تشکیل ذرات تجمع یافته به خوبی در سراسر ماتریس الیاف پلیمری پراکنده شده که خواص بازدارندگی شعله کارآمدی را ایجاد نمودند. مقادیر بهینه برای اعطای بازدارندگی شعله کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات به ترتیب ۸/۰۲ و ۹/۵۰ درصد به دست آمد. عملکرد بازدارندگی شعله نانوکامپوزیت بدست آمده به وسیله تست شعله عمودی DOC FF-71 مورد آزمایش قرار گرفت. آنالیز TGA/DTG و DSC الیاف خالص و نانوکامپوزیت تهیه شده انجام شد و ترموگرام آنها مقایسه و تفسیر شدند. نتایج نشان می دهد که مکانیسم بازدارندگی شعله نانو مواد تهیه شده با توجه به تشکیل یک لایه نیم سوز محافظتی احتمالاً یک پدیده فاز متراکم است که به عنوان یک مانع انتقال جرم و یک عایق حرارتی عمل می کند.

کلمات کلیدی: بازدارندگی شعله، تئوری پوششی، قابلیت احتراق، نانوکامپوزیت های مقاوم به شعله، کلسیم تترا بورات، باریم تترا بورات.

۱- مقدمه

بازدارنده شعله گروه بزرگی از ترکیبات شیمیایی می باشند که به تعداد زیادی از پلیمرهای سنتزی و یا طبیعی جهت حفاظت آنها در برابر آتش افزوده می شوند. در واقع بازدارنده های شعله ترکیباتی هستند که برای ممانعت از احتراق و همچنین تاخیر در گسترش شعله بعد از افروزش آتش به پلیمرها افزوده می شوند. بدلیل توسعه روزافزون شیمی پلیمر، پلیمرهای ضد شعله بطور قابل ملاحظه ای در دو دهه اخیر گسترش و توسعه پیدا کرده اند.

یک عیب مهم پلیمرها این است که آنها به شعله و گرما خیلی حساس بوده و می‌توانند در طول احتراق مقادیر زیادی دود سمی تولید و بطور جدی کاربرد آنها را در زمینه‌های مختلف محدود می‌کند. یک رویکرد موثر برای غلبه بر این مشکل، بکارگیری روش‌های موثر جهت افزودن بازدارنده‌های شعله سازگار به ماتریس پلیمر می‌باشد. بدین منظور جهت کاهش اشتعال پذیری پلیمرها از ترکیبات بازدارنده شعله معدنی و آلی زیادی استفاده شده است [۷-۱]. الیاف پلی استری از نوع پلی اتیلن ترفتالات (PET) که یک نوع پلی استر ترموپلاستیک شبه کریستالی است، از مهمترین الیاف بکار رفته برای تولید منسوجات صنعتی می‌باشد. این پلی استر خواص عالی، نظیر ویژگی‌های مکانیکی خوب، قیمت نسبتاً ارزان، دوام و پایداری بالا و مقاومت بالا به مواد شیمیایی و محیط زیستی دارد. این ماده پلیمری به آسانی قابل اشتعال بوده بنابراین پایداری حرارتی و خواص بازدارندگی شعله آن دو عامل کلیدی می‌باشد که می‌تواند روی کاربردهای آن اثر داشته باشد. این ماده پلیمری بدلیل اینکه در دمای نسبتاً پایین ذوب می‌شود، در مقابل شعله مطمئن و مقاوم نمی‌باشد و هنگام سوختن آن تغییرات شیمیایی عمده‌ای در دمای پیرولیز حین تخریب گرمایی رخ می‌دهد [۸،۹]. بیشتر بازدارنده‌های شعله معدنی در فاز متراکم به روش‌های مختلفی عمل می‌کنند. این مواد به شکل پرکننده به ماده پلیمری اضافه می‌شوند و با رقیق کردن گازهای اشتعال پذیر ناشی از احتراق و همچنین تغییر گرانبوی و رسانش گرمایی پلیمر، سبب کند شدن احتراق می‌شوند. معمول ترین بازدارنده شعله معدنی، هیدروکسیدهای فلزی به ویژه هیدروکسید آلومینیوم و منیزیم می‌باشند. سایر پرکننده‌ها شامل هیدروکسی کربنات‌ها، روی بورات‌ها، منیزیم کربنات آبدار، ترکیبات آهن معدنی و آلی فلزی، ترکیبات قلع، ترکیبات مولیبدن، ترکیبات مس و اکسید مس می‌باشند که به عنوان بازدارنده شعله به کار می‌روند [۱۰]. پرکننده‌های معدنی به علت تجزیه گرماگیر، حرارت را از آتش گرفته و به عنوان بازدارنده شعله عمل می‌کنند. آنها بطور همزمان گازهای بی‌اثر مانند H_2O ، CO_2 ، NH_3 و غیره را تولید نموده و اکسیژن و مواد سوختنی فرار حاصل از احتراق را رقیق می‌کنند [۱۱]. عملکرد بازدارندگی شعله ترکیبات معدنی در پلی استر (PET) توسط محققین متعددی جهت بهبود خواص بازدارندگی شعله پارچه پلی استری مطالعه شده است [۱۲]. به عنوان مثال کارسیو و همکارانش [۸۷] بازدارندگی شعله نانوذرات معدنی سیلیکا در پلی استر با استفاده از فیلم‌های نازک چندلایه را بررسی نمودند. در این گزارش پارچه‌های PET لایه به لایه با نانوذرات سیلیکا پوشش داده شده‌اند. پنج دولایه از سیلیس کلوئیدی (ضخامت متوسط 10 nm) زمان احتراق را ۴۵ درصد افزایش و میزان آزاد شدن حرارت پارچه پلی استر را ۲۰ درصد کاهش داده است. در تست شعله عمودی همان پوشش نانو به طور چشمگیری زمان سوختن را کاهش داده و مانع از چکیدن مذاب پارچه شده است.

نانوکامپوزیت‌های پلیمری گروه جدیدی از مواد پلیمری می‌باشند که در مقایسه با میکروکامپوزیت‌ها بدلیل افزایش مقادیر کمی از نانوذرات به پلیمر، بدون از دست دادن سبکی، با بهبود قابل ملاحظه‌ای در خواص آنها، خواص برتری چشمگیری نشان

می‌دهند [۱۴]. با پیشرفت نانو فناوری در حوزه علم مواد، پژوهش‌های انجام شده در زمینه نانو کامپوزیت‌های پلیمر- مواد معدنی نتایج قابل توجهی را در خواص گرمایی، مکانیکی و شیمیایی، بدون تغییر زیاد در چگالی، چقرمگی و فرآیند پذیری به وجود آورده است [۱۵]. بویژه نانو کامپوزیت‌های پلیمری مقاوم به شعله امروزه توجه زیادی را به دلیل اهمیت آنها در شیمی مواد پلیمری و مسایل ایمنی نسبت به شعله بخود اختصاص داده‌اند. نتایج گزارش شده از پژوهشگران نشان می‌دهد که حضور نانوذرات پراکنده شده مونتموریلونیت خاک رس در ماتریس پلیمری بهبود قابل ملاحظه‌ای را در خواص ضد شعله ایجاد می‌کند [۱۶]. گیلمن و محققین دیگر مواد پلیمری هیبریدی توسعه یافته مانند خاک رس اصلاح شده با مواد آلی [۱۷، ۱۸]، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید [۱۹]، نانوذرات سیلیس [۲۰]، هیدروکسیدهای دولایه [۲۱]، نانولوله‌های کربنی [۲۲] و یا ترکیبات ارگانو سیلیکون چندوجهی [۲۳] را در اعطای بازدارندگی شعله به پلیمرها گزارش کرده‌اند. این مواد نانو کامپوزیت پلیمری مقاوم به شعله، اشتعال پذیری کمی در ارتباط با سرعت آزاد شدن گرما (کاهش سرعت گرمای آزاد شده در حدود ۵۰ الی ۶۰ درصد در دستگاه کالریمتر مخروطی) و دیگر خواص اصلاح شده مانند خواص مکانیکی بهبود یافته نشان می‌دهند. می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به قابلیت‌های نانو کامپوزیت‌های پلیمری، می‌توان آنها را به عنوان پلیمرهای مقاوم به شعله در نظر گرفت. در این مطالعه نانو ذرات کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات در اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر با روش رسوب دهی بر روی الیاف پلی استری (پلی اتیلن ترفتالات) جهت تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری مقاوم به شعله تهیه شدند. نانو کامپوزیت‌های پلیمری بدست آمده با استفاده از روش‌هایی از قبیل پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS)، طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، تست اشتعال پذیری عمودی، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مشخصه‌یابی شدند. عملکرد بازدارندگی شعله نانو کامپوزیت‌های بدست آمده به وسیله تست شعله عمودی، آنالیز TGA/DTG و DSC بررسی و تفسیر گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی بکار رفته

مواد شیمیایی بکار رفته شامل کلسیم نیترات چهار آبه، باریم نیترات، بوراکس ده آبه از شرکت تهیه شده و برای سنتز نانوذرات کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات بر روی الیاف پلی استر بصورت پارچه بکار گرفته شدند. از آب دیونیزه در تمام مراحل تهیه نانوذرات و نانو کامپوزیت استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

منحنی‌های تجزیه گرمایی (DTG/TGA و DSC) با استفاده از دستگاه دوپونت 2000 مدل V5-1A با سرعت گرمایی برابر $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ثبت شدند. طیف‌های زیر قرمز (FT-IR) با دستگاه اسپکترومتر بروکر مدل Vertex 70 ثبت گردید. برای ثبت

الگوی تفرق اشعه ایکس XRD از دستگاه فیلیپس مدل PW-1840 با تابش Cu-k α استفاده شد. تصاویر SEM جهت بررسی مورفولوژی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل KYKY-EM 3200 که مجهز به آنالیز عنصری (EDS) می‌باشد، گرفته شد. اشتعال پذیری نمونه‌ها توسط تست شعله عمودی DOC FF-71 مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳-۲ سنتز نانوذرات کلسیم تترا بورات (CaB₄O₇) و باریم تترا بورات (BaB₄O₇) بر روی الیاف پلی استر

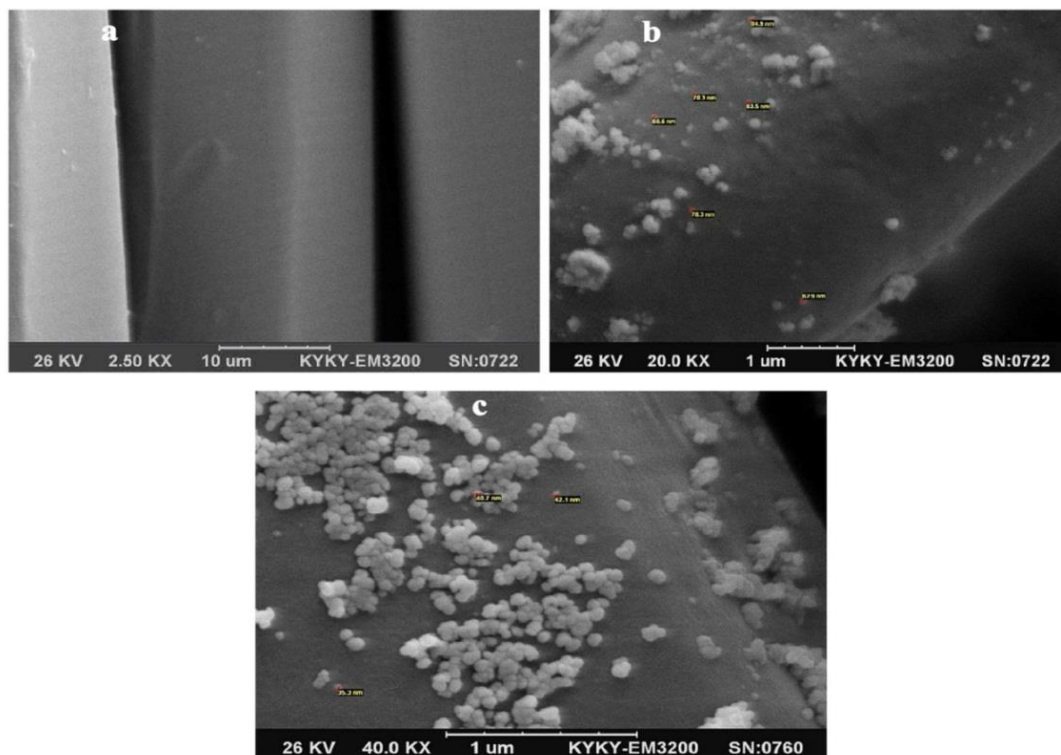
ابتدا محلول‌هایی به حجم ۱۰۰ ml از بوراکس ده آبه و کلسیم نیترات با غلظت‌های مورد نیاز برای انجام واکنش رسوبی تهیه گردید. برای تهیه محلول یکنواختی از بوراکس ده آبه آن را بر روی حرارت قرار داده تا تحت هم زدن مداوم به آرامی گرم و حل شود. سپس نمونه‌های الیاف (بصورت پارچه پلی استر با دانسیته ۲۱۰ g/m²) به مدت نیم ساعت در این محلول با غلظت مشخص غوطه ور شدند. سپس محلول آبی کلسیم نیترات به مدت نیم ساعت قطره قطره به مخلوط بوراکس و نمونه‌های الیاف تحت هم زدن مداوم اضافه شده که رسوب سفید رنگی بر روی الیاف تشکیل گردید و نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در این مخلوط رسوبی قرار گرفتند. پس از اطمینان از تکمیل واکنش رسوبی جهت یکنواختی بیشتر نمونه‌ها غلطک گردیده و دوباره به مدت ۱۰ دقیقه در مخلوط رسوبی قرار گرفتند. پس از تشکیل نانو ذرات بر روی الیاف، جهت یکنواختی بیشتر نمونه‌ها مجدداً غلطک گردیده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۱۰°C درون آون خشک، سپس درون دسیکاتور قرار گرفته و خنک گردیدند. بعد از خنک شدن، مجدداً نمونه‌ها توزین شده و درصد افزوده شده توسط تفاوت اوزان نمونه‌های حاوی بازدارنده شعله با نمونه‌های خالص خشک محاسبه و گزارش شدند. به منظور انجام تست شعله و بررسی کارایی نانومواد سنتز شده برای اعطای مقاومت در برابر شعله، تست شعله عمودی مدل DOC FF-71 بکار گرفته شد که جزئیات انجام تست شعله در تحقیقات قبلی ذکر شده است [3, 24, 25]. روش سنتز نانوذرات باریم تترا بورات بر روی الیاف پلی استر نیز مشابه سنتز نانوذرات کلسیم تترا بورات روی الیاف پلی استر می‌باشد.

۳-۳ بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- بررسی مورفولوژی الیاف پلی استر اعمال شده با نانوذرات کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات

به منظور بررسی مورفولوژی و تشکیل نانوذرات بر روی نمونه پلی استر از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. شکل ۱a مورفولوژی پارچه پلی استر اعمال نشده را نشان می‌دهد که در این تصویر سطح تمیز و شیاری مانند الیاف کاملاً مشخص می‌باشد. شکل ۱b تصویر SEM نانوکامپوزیت پلی استر/کلسیم تترا بورات را نشان می‌دهد که در آن می‌توان نانوذرات کلسیم تترا بورات را به وضوح در سطح نمونه مشاهده کرد. این نانوذرات به شکل کروی و با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر به صورت تجمع یافته و پراکنده در سطح الیاف مشاهده می‌شوند که حضور آنها خواص بازدارندگی شعله در نمونه پلی استری ایجاد کرده است. تصویر SEM نانوکامپوزیت پلی استر/باریم تترا بورات (شکل ۱c) نیز نشان می‌دهد که نانوذرات باریم تترا بورات همانند

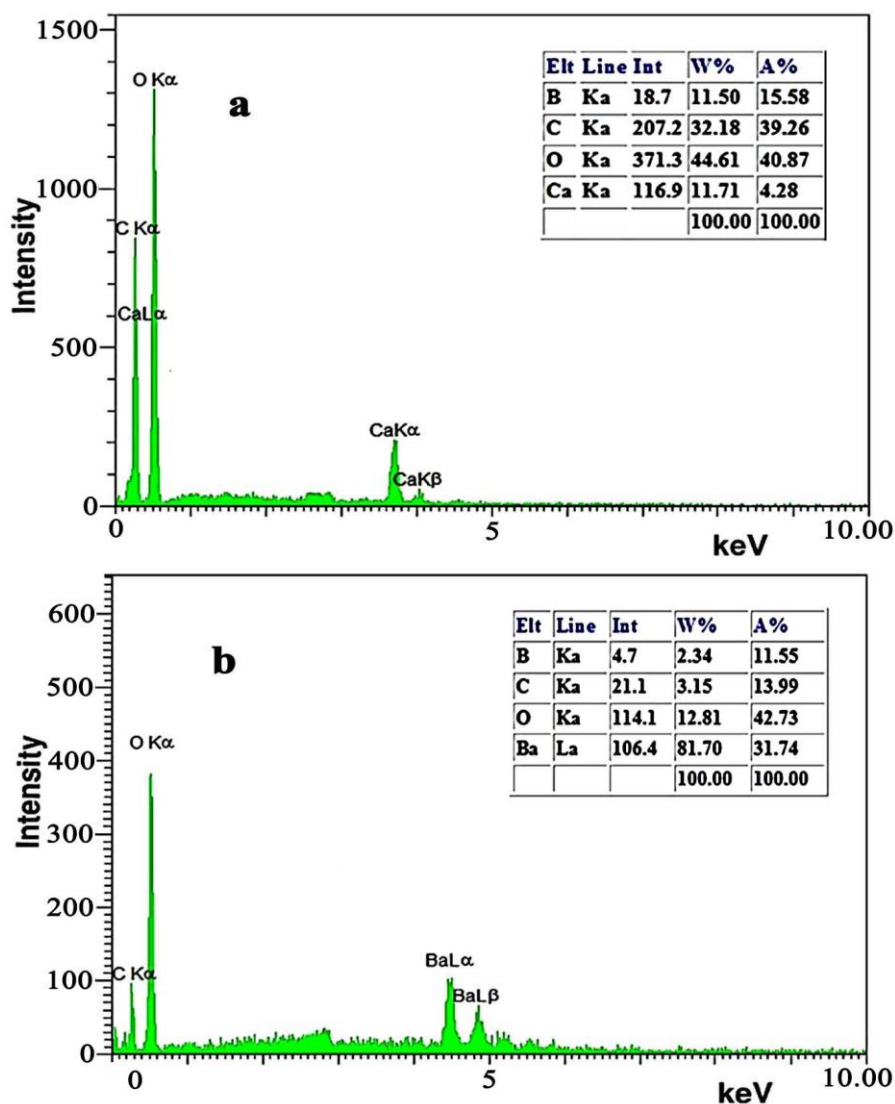
کلسیم تترا بورات به شکل کروی و با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر به صورت تجمع یافته و پراکنده در سطح الیاف پلی استر تشکیل شده‌اند.



شکل ۱: تصاویر SEM: (a) الیاف پلی استر اعمال نشده، (b) پلی استر اعمال شده با نانوذرات کلسیم تترا بورات و (c) پلی استر اعمال شده با نانوذرات باریم تترا بورات

۲-۳- بررسی آنالیز عنصری الیاف اعمال شده با تکنیک EDS

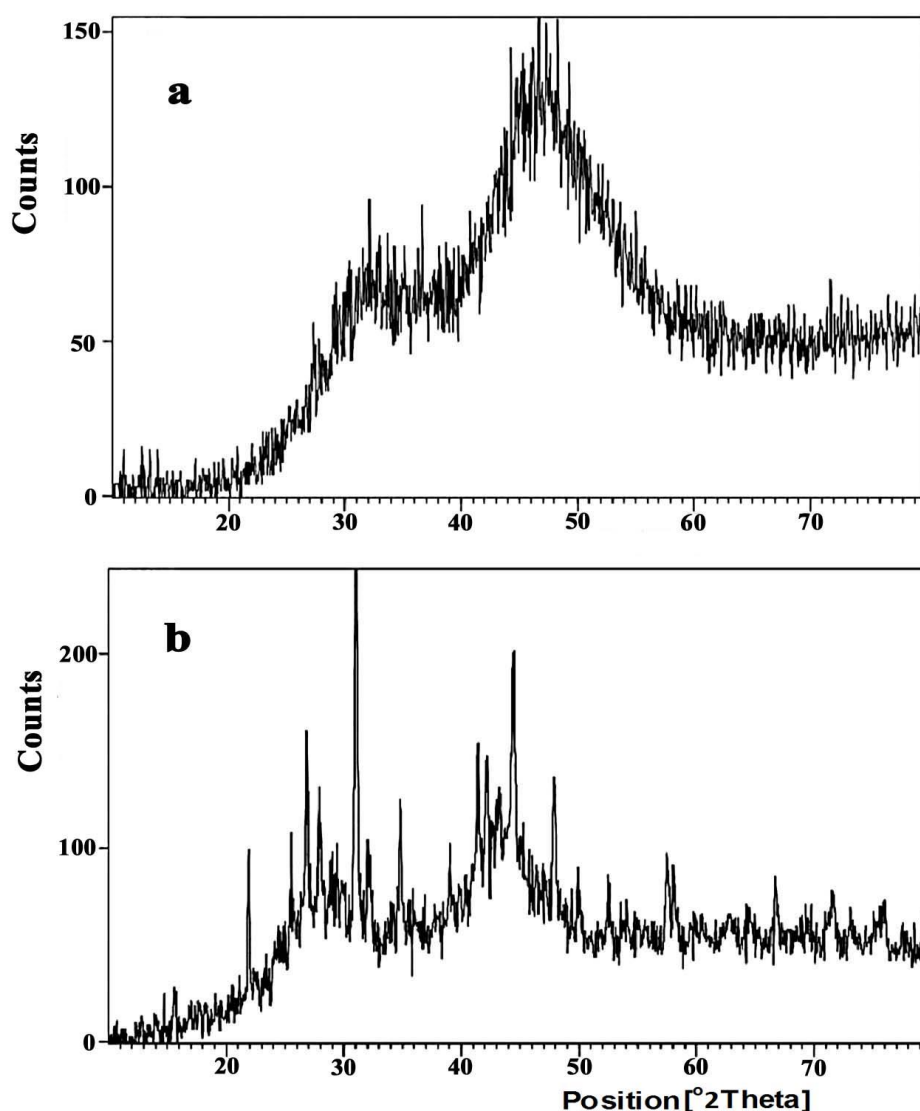
در شکل ۲ آنالیز EDS الیاف پلی استر اعمال شده با نانوذرات کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات نشان داده شده است. دیاگرام EDS نانوکامپوزیت پلی استر/کلسیم تترا بورات (شکل ۲a) نشان می‌دهد که مواد موجود بر روی الیاف شامل عنصر کلسیم به مقدار ۱۱/۷۱، عنصر بور به مقدار ۱۱/۵۰ و عنصر اکسیژن به مقدار ۴۴/۶۱ درصد وزنی می‌باشد که خلوص بالای نانوکامپوزیت پلیمری مقاوم به شعله را تایید کرده و نشان می‌دهد که مواد ناخالصی بر روی نمونه الیاف وجود ندارد. عنصر کربن به مقدار ۳۲/۱۸ درصد وزنی در دیاگرام EDS نیز مربوط به کربن الیاف پلی استر می‌باشد. دیاگرام EDS نانوکامپوزیت پلی استر/باریم تترا بورات (شکل ۲b) نیز نشان می‌دهد، مواد تشکیل دهنده نانوکامپوزیت شامل باریم، بور اکسیژن و کربن بوده که موید خلوص بالای نانوکامپوزیت پلیمری مقاوم به شعله می‌باشد.



شکل ۲: آنالیز EDS الیاف پلی استر اعمال شده با نانوذرات کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات

۳-۳- آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD)

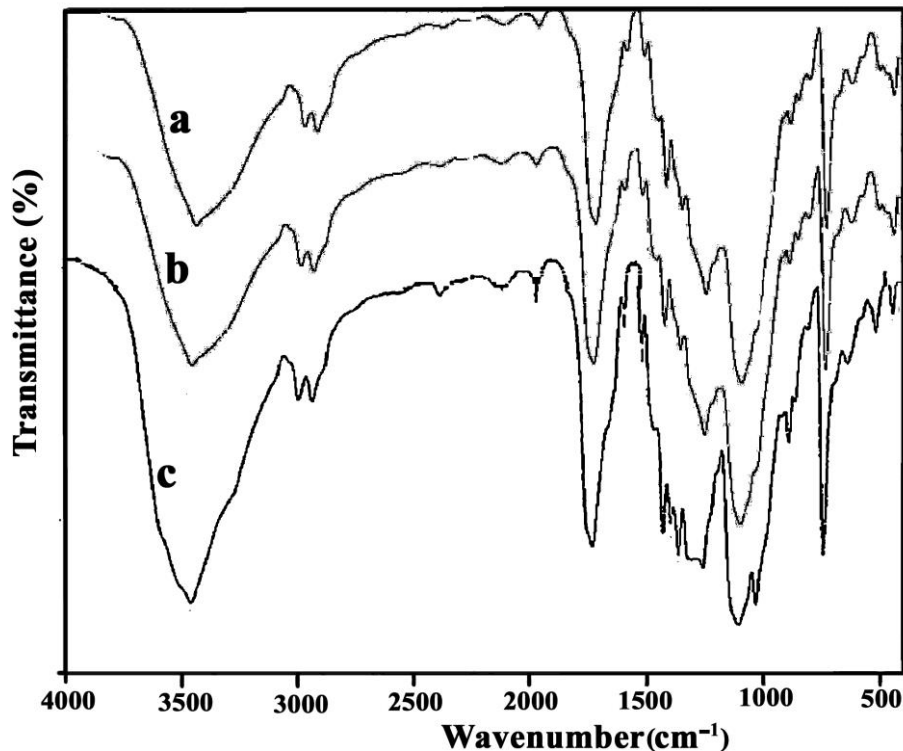
شکل ۳ الگوی XRD پودر کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات بدست آمده از واکنش رسوبی که بر روی سطح الیاف نیز تشکیل شده را نشان می‌دهد. پیک‌های پهن الگوی XRD بدست آمده از نمونه نانوذرات کلسیم تترا بورات (شکل ۳a)، ماهیت آمورف آن را بر روی سطح الیاف را نشان می‌دهد. مقایسه الگوی بدست آمده با الگوی XRD کلسیم تترا بورات در منابع علمی [۲۶] نشان می‌دهد که نانوساختار کلسیم تترا بورات به نقش بازدارنده شعله بر روی الیاف پلی استر تشکیل شده است. در (شکل ۳b) الگوی XRD پودر باریم تترا بورات بدست آمده از واکنش رسوبی بر روی سطح الیاف پلی استری نشان داده شده است. پراش‌های واضح و مشخص الگوی XRD بدست آمده از نمونه و مقایسه آن با الگوی XRD باریم تترا بورات در منابع علمی [۲۷] نشان می‌دهد که نانو ساختار باریم تترا بورات بر روی سطح الیاف پلی استر به خوبی سنتز شده است.



شکل ۳: الگوی XRD: (a) کلسیم تترا بورات بدست آمده از واکنش رسوبی بر روی سطح الیاف پلی استر (b) باریم تترا بورات بدست آمده از واکنش رسوبی بر روی سطح الیاف پلی استر

۳-۴- مطالعه طیف زیر قرمز (FT-IR) الیاف پلی استر اولیه و اعمال شده با نانو ذرات کلسیم و باریم تترا بورات در طیف FT-IR پلی استر اولیه (شکل ۴a) جذب قوی ارتعاش کششی OH- گروه انتهایی دی اتیلن گلیکول در 3428 cm^{-1} ، دو نوار متوسط ارتعاش کششی پیوند C-H آلیفاتیک در 2906 cm^{-1} و 2962 cm^{-1} ، دو نوار ضعیف مربوط به جذب های ترکیبی و هارمونیک در 1957 cm^{-1} و 2108 cm^{-1} ، یک نوار قوی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل در 1711 cm^{-1} ، دو نوار ضعیف ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای دوگانه کربن-کربن آروماتیک در ناحیه ارتعاشی 1578 cm^{-1} و 1504 cm^{-1} ، یک نوار ضعیف ارتعاش خمشی -CH₂ در 1465 cm^{-1} ، یک نوار قوی مربوط به ارتعاش کششی C-O استری 1241 cm^{-1} مشاهده می شود [۲۸]. طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی استر/کلسیم و باریم تترا بورات (شکل ۴b-c) نشان می دهد که هیچ نوع تغییر

اساسی در نوارهای ارتعاشی پلی استر ایجاد نشده است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که با سنتز نانوذرات کلسیم و باریم تترا بورات بر روی الیاف ساختار پلیمر استری حفظ شده و تغییری در ارتعاشات اصلی مشاهده نمی گردد.



شکل ۴: طیف FT-IR (a) پلی استر اولیه، (b) نانوکامپوزیت پلی استر/کلسیم تترا بورات و (c) نانوکامپوزیت پلی استر/ باریم تترا بورات

۳-۵- تأثیر نانوذرات کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات بر اشتعال پذیری و بازدارندگی شعله الیاف پلی استر

نتایج تجربی آنالیز بازدارندگی شعله برای تعیین خصوصیات سوختن نانوکامپوزیت بدست آمده در جدول ۱ و ۲ نشان شده است. تست شعله عمودی برای تعیین مقادیر افزوده شده بهینه بکار گرفته شد (ستون ۴ جدول). همانطور که در جدول ۱ و ۲ نشان داده شده است، در نمونه های اعمال شده زمان سوختن بیشتر از نمونه های اعمال نشده می باشد که تایید می کند اعمال با نانوذرات افزایش زمان سوختن نمونه ها را موجب شده است. نتایج حاصل از جدول ۱ و ۲ نشان می دهد که افزایش نانوذرات کلسیم تترا بورات به مقدار ۸/۰۲ درصد و نانوذرات باریم تترا بورات به مقدار ۹/۵۰ یا بیشتر می تواند خاصیت بازدارندگی شعله به پارچه پلی استر اعطا نماید. واژه CB به معنی کاملاً سوخته شده (Completely burned) و FR به معنی مقاوم به شعله (Flame-Retarded) می باشد. در کمتر از این مقدار پارچه پلی استر اعمال شده با نانوذرات کلسیم تترا بورات به سرعت شعله ور شده و همراه با جوشش و تولید دود سیاه و فراوان می سوزد و بصورت کربونیزه در می آید. نتایج نشان می دهد که روش اعمال شده در تهیه نانوکامپوزیت در کاهش اشتعال پذیری نانوکامپوزیت پلیمری مقاوم به شعله بدست آمده موثر بوده است.

جدول ۱: اثر نانو ذرات کلسیم تترا بورات بر پارچه پلی استر

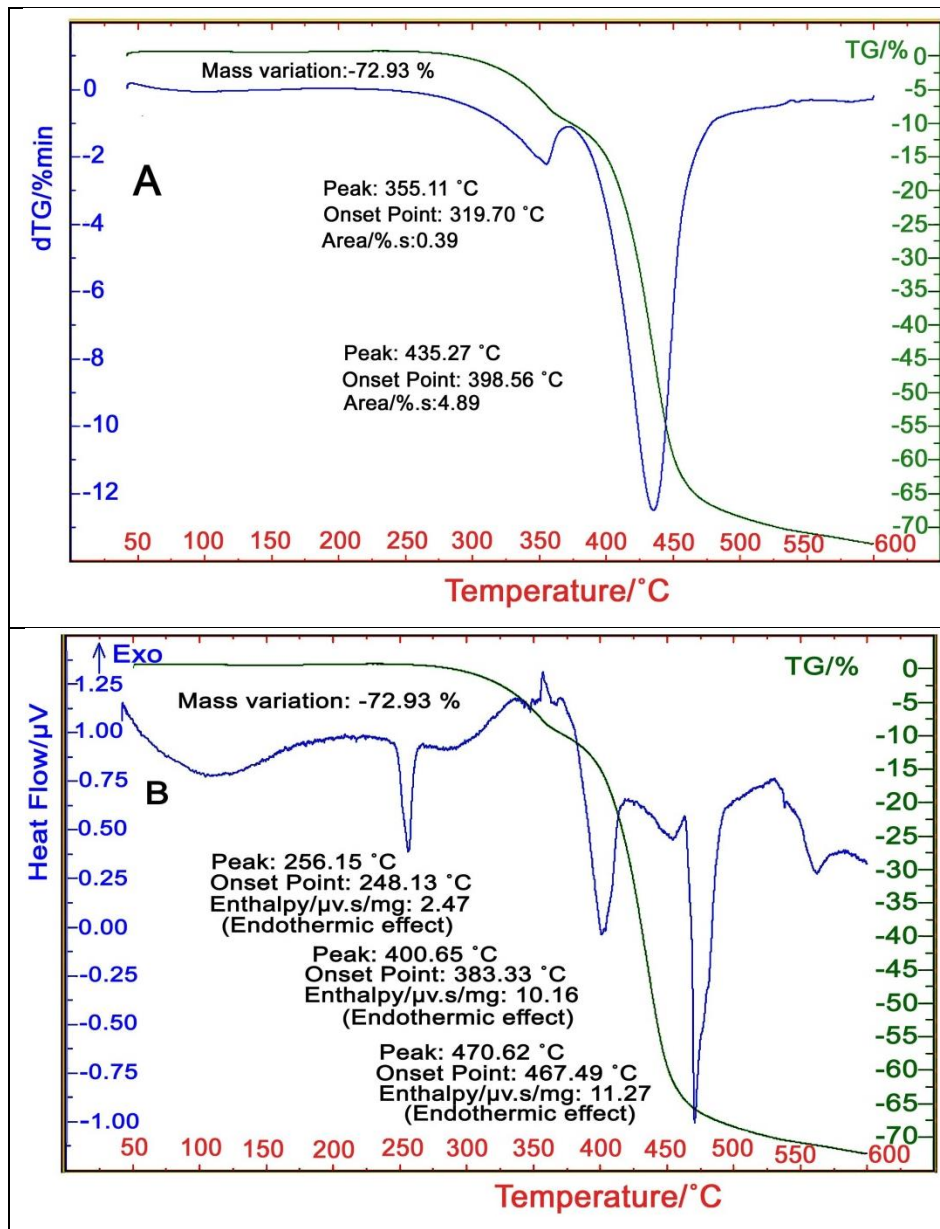
حالت نمونه	ارتفاع نیم سوخته (cm)	سرعت سوختن (cm/s)	زمان سوختن ثانیه (s)	درصد افزوده شده (CaB ₄ O ₇)	مولاریته بوراکس	نمونه	سری
CB	-	۰/۹۲	۱۲	-	-	اعمال نشده	A
CB	-	۰/۴۴	۲۵	۳/۵۳	۰/۱۰	اعمال شده	B
CB	-	۰/۳۱	۳۵	۵/۶۶	۰/۱۵	اعمال شده	C
FR	۰/۵	-	-	۸/۰۲	۰/۲۰	اعمال شده	D
FR	-	-	-	۱۰/۸۶	۰/۲۵	اعمال شده	E

جدول ۲: اثر نانو ذرات باریم تترا بورات بر پارچه پلی استر

حالت نمونه	ارتفاع نیم سوخته (cm)	سرعت سوختن (cm/s)	زمان سوختن ثانیه (s)	درصد افزوده شده (BaB ₄ O ₇)	مولاریته بوراکس	نمونه	سری
CB	-	۰/۹۲	۱۲	-	-	اعمال نشده	A
CB	-	۰/۴۴	۲۵	۳/۱۵	۰/۱۰	اعمال شده	B
CB	-	۰/۲۷	۴۰	۵/۲۳	۰/۱۵	اعمال شده	C
FR	۰/۵	-	-	۹/۵۰	۰/۲۰	اعمال شده	D
FR	-	-	-	۱۲/۶۶	۰/۲۵	اعمال شده	E

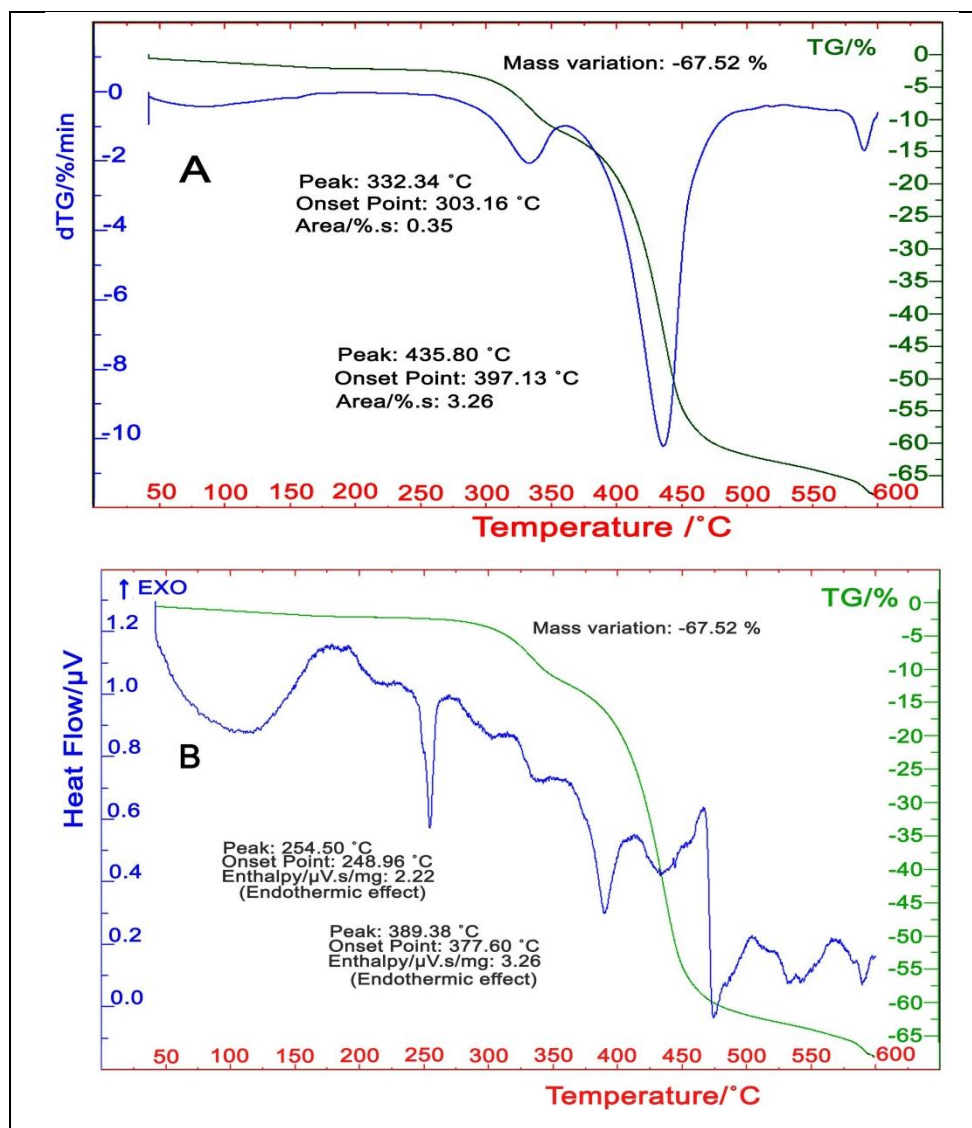
۵-۳- مطالعات تجزیه گرمایی (DTG/TGA و DSC) الیاف پلی استر

تجزیه گرمایی (آنالیز DTG/TGA) پلی اتیلن ترفتالات در هوا نشان می دهد که تجزیه گرمایی این نوع الیاف شامل دو مرحله فرآیند تجزیه می باشد. مرحله اول که خیلی سریع می باشد، در محدوده دمایی ۳۷۰-۴۳۰ °C رخ می دهد و تخریب اصلی و عمده در این مرحله صورت می گیرد. در این مرحله واکنش شکستن استری برای ایجاد کربوکسیلیک اسید و گروه های انتهایی اولفینی اتفاق می افتد. مرحله دوم مربوط به تجزیه و تخریب باقیمانده جسم نیم سوز می باشد [۲۹]. در شکل ۵A منحنی DTG/TGA الیاف پلی استر اعمال نشده نشان داده شده است. مکانیسم تجزیه گرمایی پلی اتیلن ترفتالات که منجر به تولید ترکیبات فرار می شود، شامل دو مرحله فرآیند تجزیه گرمایی می باشد. اولین مرحله خرد شدن درون مولکولی که منجر به اولیگومر حلقوی می شود و مرحله بعدی انتقال هیدروژن کربن بتا (β-C-H) می باشد [۳۰]. آنالیز DSC تغییرات آنتالپی پلی استر در طول گرماکافت را نشان می دهد (شکل ۵B). سه مرحله در ترموگرام DSC پلی استر اولیه مشاهده می شود که مرحله اول مربوط به فرآیند ذوب شدن پلی استر می باشد که حدوداً در دمای ۲۵۰ °C رخ می دهد. هر سه مرحله گرماگیر هستند و در حضور بازدارنده های شعله تغییرات در میزان گرمای مبادله شده در این مراحل قابل مشاهده می باشد.



شکل ۵: منحنی تجزیه گرمایی (TGA/DTG) و DSC الیاف پلی استر اعمال نشده

پلی استر اعمال نشده در دمای ۳۰۰ °C شروع به گرماکافت می کند و با توجه به منحنی DTG/TGA، در محدوده دمایی ۴۰۰ °C الی ۴۴۰ °C کاهش وزن سریعی اتفاق افتاده که مربوط به تجزیه و تخریب اصلی و عمده پلی استر در این مرحله می باشد. نمونه مورد گرماکافت در دمای ۴۴۰ °C تقریباً ۵۲ درصد از وزن خود را از دست می دهد. در دمای بالاتر از ۴۴۰ °C تخریب و تجزیه جسم نیم سوز رخ داده و نمونه در ۶۰۰ °C تقریباً ۷۳ درصد از وزن خود را از دست می دهد و مقدار جسم باقیمانده ۲۷ درصد می باشد. منحنی تجزیه گرمایی DTG/TGA و DSC الیاف پلی استر اعمال شده با مقدار به گزین کلسیم تترا بورات (۸/۰۲ درصد کلسیم تترا بورات) در شکل ۶ نشان داده شده است.

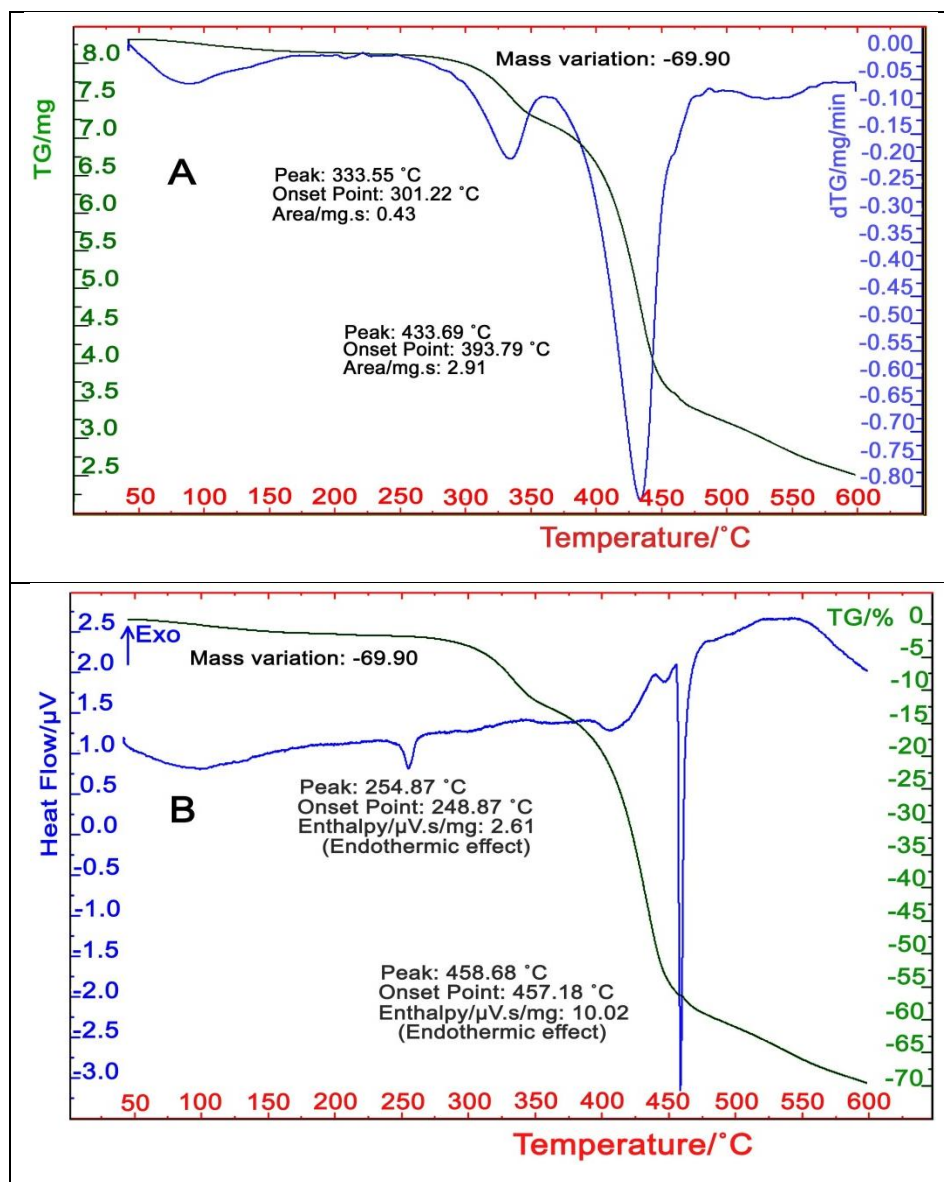


شکل ۶: منحنی تجزیه گرمایی (DTG و TG) و DSC الیاف پلی استر اعمال شده با نانوذرات کلسیم تترا بورات

پلی استر اعمال شده با نانوذرات کلسیم تترا بورات در دمای 270°C شروع به گرماکافت می کند (شکل ۶A). با توجه به منحنی DTG/TGA، بین دمای 390°C الی 440°C کاهش وزن خیلی سریعی از خود نشان می دهد. در دمای 440°C تقریباً ۴۸ درصد از وزن خود را از دست می دهد و باقیمانده جسم جامد در دمای 600°C حدود ۳۲/۵ درصد و برای پلی استر اعمال نشده در این دما، باقیمانده جسم جامد ۲۷ درصد است. منحنی DSC نانوکامپوزیت الیاف پلی استر اعمال شده با نانوذرات کلسیم تترا بورات (شکل ۶B) نشان می دهد که تغییرات گرمایی نسبت به نمونه اعمال نشده در طول فرآیند گرماکافت کمتر بوده که نشان دهنده تأثیر نانوذرات کلسیم تترا بورات بر تغییرات گرمایی نمونه می باشد. نتیجه اینکه دمای گرماکافت الیاف پلی استر از 300°C به 270°C برای نمونه اعمال شده کاهش یافته که این امر موجب تسریع و تعجیل عمل گرماکافت می گردد. از طرفی سرعت کاهش وزن در نمونه اعمال شده نسبت به اعمال نشده کمتر بوده که تأثیر ماده بازدارنده شعله را نشان می دهد. با توجه به منحنی تجزیه گرمایی مربوط به الیاف اعمال شده و الیاف خالص، نیم سوخته های حاصل از احتراق الیاف پلی استر اعمال

شده به هنگام سوختن می تواند اثر دیواره ای یا اثر پوششی از خود نشان دهد که باعث پراکندگی حرارت از سطح نمونه شده و ایجاد یک لایه محافظ در برابر شعله را ایجاد می کند و در نتیجه خاموش شدن شعله را سبب می شود. طبق تئوری پوششی، بازدارنده هایی که از نظر گرمایی پایدار به نظر می رسند، یک لایه نفوذ ناپذیر یا یک مانع روی سطح ماده تشکیل می دهند که دسترسی اکسیژن به فاز متراکم را کاهش داده و همچنین از انتقال گرما به پلیمر جلوگیری می کنند [۳۱]. به عبارت دیگر، رفتار بازدارندگی نانوذرات کلسیم تترا بورات را می توان به توانایی آن برای تشکیل یک لایه محافظ گرمایی نسبت داد که به عنوان سد انتقال جرم و عایق حرارتی عمل می کند و خروج ترکیبات فرار تولید شده را به تعویق می اندازد. بنابراین با توجه به نتایج آنالیز حرارتی و کاهش سرعت از دست دادن جرم و افزایش بازده جسم زغالی شده می توان نتیجه گرفت که مکانیسم بازدارندگی شعله به طور قوی یک پدیده فاز متراکم به دلیل تشکیل یک سد محافظ گرمایی-کاهش جرم می باشد که منجر به توقف شعله می شود [۳۲].

در شکل ۷ منحنی تجزیه گرمایی DTG/TGA و DSC الیاف پلی استر اعمال شده با مقدار به گزین باریم تترا بورات (۸/۰۲ درصد باریم تترا بورات) نشان داده شده است. نمونه اعمال شده با نانوذرات باریم تترا بورات در دمای 280°C شروع به گرماکافت می کند (شکل ۷A). با توجه به منحنی DTG/TGA، بین دمای 380°C الی 450°C کاهش وزن خیلی سریعی از خود نشان می دهد. در دمای 450°C تقریباً ۵۵ درصد از وزن خود را از دست می دهد و باقیمانده جسم جامد در دمای 600°C حدود ۳۰ درصد می باشد. آنالیز DSC نمونه اعمال شده (شکل ۷B) نشان می دهد که تغییرات گرمایی نسبت به نمونه اعمال نشده در فرآیند گرماکافت کمتر بوده که تأثیر نانوذرات باریم تترا بورات را نشان می دهد. نتیجه اینکه نمونه اعمال شده با باریم تترا بورات در دمای پایین تری نسبت به نمونه اعمال نشده شروع به گرماکافت می کند و سرعت کاهش وزن در نمونه اعمال شده در مقایسه با نمونه اعمال نشده در مرحله دوم گرماکافت کمتر است که این موضوع تأثیر ماده بازدارنده شعله را بیان می کند. اثر دیواره ای و یا اثر پوششی ایجاد شده توسط جسم نیم سوز و بقایای خاکستر تولید شده در هنگام سوختن نیز می تواند موجب پراکنده شدن حرارت از سطح نمونه و خاموش شدن شعله را سبب شود. از طرفی رفتار بازدارندگی نانوذرات باریم تترا بورات را می توان به توانایی آن برای تشکیل یک لایه محافظ گرمایی نسبت داد که به عنوان سد انتقال جرم و عایق حرارتی عمل می کند و خروج ترکیبات فرار تولید شده را به تعویق می اندازد.



شکل ۷: منحنی تجزیه گرمایی (DTG و TG) و DSC الیاف پلی استر اعمال شده با نانوذرات باریم تترا بورات

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوکامپوزیت‌های پلی استر/کلسیم تترا بورات و پلی استر/باریم تترا بورات به روش رسوب دهی با تشکیل نانو کلسیم تترا بورات و نانو باریم تترا بورات بر روی الیاف پلی استری به منظور بررسی خواص بازدارندگی شعله آنها تهیه شدند. روش‌های آنالیز ساختاری پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS)، طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، تست اشتعال پذیری عمودی، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده بکار رفتند. تصاویر SEM نشان داد که نانو ذرات کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات در اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر بصورت کمی تجمع یافته به خوبی در سراسر ماتریس الیاف پلیمری پراکنده شده‌اند که خواص بازدارندگی شعله کارآمدی را نشان دادند. مقادیر بهینه برای اعطای بازدارندگی شعله

به الیاف پلی استر ۸/۰۲ و ۹/۵۰ درصد به ترتیب برای کلسیم تترا بورات و باریم تترا بورات توسط انجام تست عمودی شعله بر نمونه‌ها به دست آمد. مقایسه آنالیز TGA/DTG و DSC الیاف خالص و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده نشان داد که نانوذرات سنتز شده بر روی الیاف پلی استری کارایی لازم برای اعطای بازدارندگی شعله به پلیمر پلی استر را از خود نشان می‌دهند.

۵- مراجع

- [1] Y. Gao, J. Wu, Q. Wang, C. A. Wilkie, D. O'Hare, *Journal of Materials Chemistry A*. **2**, (2014) 10996.
- [2] A. B. Morgan, C. A. Wilkie, *Flame retardant polymer nanocomposites*, Wiley-Interscience, (2007).
- [3] H. F. Moafi, A. F. Shojaie, M. A. Zanjanchi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **104**, (2011) 717.
- [4] V. Rajendran, N. R. Dhineshababu, R. Rajesh Kanna, Karan V. I. S. Kaler, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **53**, (2014) 19512.
- [5] Q. Y. Charles, H. Qingliang, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **91**, (2011) 125.
- [6] J. Z. Liang, J. Q. Feng, C. P. Tsui, C. Y. Tang, D. F. Liu, S. D. Zhang, W.F. Huang, *Composites: Part B.*, **71**, (2015) 74.
- [7] J. Alongi, C. Colleoni, G. Rosace, G. Malucelli, *Polymer Degradation and Stability*. **98**, (2013) 579.
- [8] E. Guido, J. Alongi, C. Colleoni, A. Di Blasio, F. Carosio, M. Verelst, G. Malucelli, G. Rosace, *Polymer Degradation and Stability*. **98**, (2013) 1609.
- [9] J. Zhang, Q. Ji, P. Zhang, Y. Xia, Q. Kong, *Polymer Degradation and Stability*. **95**, (2010) 1211.
- [10] M. Hesami, R. Bagheri, M. Masoomi, *Polymerization*. **2**, (2013) 49.
- [11] Horn, W. E. *Inorganic hydroxides and hydroxycarbonates: their function and use as flame-retardant additives*. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, (2000) New York.
- [12] Y. Yang, M. Niu, J. Li, B. Xue, J. Dai, *Polymer Degradation and Stability*. **134**, (2016) 1.
- [13] F. Carosio, G. Laufer, J. Alongi, G. Camino, J. C. Grunlan, *Polymer Degradation and Stability*. **96**, (2011) 745.
- [14] L. J. Lee, C. Zeng, X. Cao, X. Han, J. Shen, & G. Xu, *Composites Science and Technology*. **65**, (2005) 2344.
- [15] M. Fereidoonnia, M. Barmar, M. Barikani, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. **48**, (2008) 90.
- [16] J. W. Gilman, *Applied Clay Science*. **15**, 1999 31.
- [17] S. Bourbigot, D. L. VanderHart, J. W. Gilman, S. Bellayer, H. Stretz, D. L. Paul, *Polymer*. **45**, (2004) 7627.
- [18] L. Song, Y. Hu, Y. Tang, R. Zhang, Z. Chena. W. Fa, *Polymer Degradation and Stability*. **87**, (2005) 111.

- [19] A. Laachachi, E. Leroy, M. Cochez, M. Ferriol, J. M. Lopez Cuesta, *Polymer Degradation and Stability*. **89**, (2005) 344.
- [20] T. Kashiwagi, A. B. Morgan, J. M. Antonucci, M. R. VanLandingham, R. H. Harris, Jr., W. H. Awad, J. R. Shields, *Journal of Applied Polymer Science*. **89**, (2003) 2072.
- [21] L. Wang, X. He, H. Lu, J. Feng, X. Xie, S. Su, C. A. Wilkie, *Polymers for Advanced Technologies*. **22**, (2011) 1131.
- [22] T. Kashiwagi, F. Du, K. I. Winey, K. M. Groth, J. R. Shields, S. P. Bellayer, H. Kim, J. F. Douglas, *Polymer*. **46**, (2005) 471.
- [23] P. Jash, C. A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability*. **88**, (2005) 401.
- [24] H. F. Moafi, A. F. Shojaie, M. A. Zanjanchi, *Chinese Journal of Chemistry*. **29**, (2011) 1239.
- [25] S. M. Mostashari, H. F. Moafi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **93**, (2008) 589.
- [26] Manam, J, S. K. Sharma, *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics*. **6**, (2003) 465.
- [27] J. Manam, S. K. Sharma, *Journal of Materials Science*. **39**, (2004) 6203.
- [28] B. J. Holland, J. N. Hay, *Polymer*. **43**, (2002) 1835.
- [29] F. Laoutid, L. Ferry, J. M. Lopez-Cuesta, A. Crespy, *Polymer Degradation and Stability*. **82**, (2003) 357.
- [30] B. J. Holland, J. N. Hay, *Polymer*. **43**, (2002) 1835.
- [31] Z. E. Jolles, G. I. Jolles, Some notes on flame-retardant mechanisms in polymers. *Plastics and Polymers*, **40**, (1972) 319.
- [32] A. L. Higginbotham, J. R. Lomeda, A. B. Morgan, J. M. Tour, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **1**, (2009) 2256.

