شیمی نساجی

سنتز ماده ضدآتش فاقد هالوژن و کاربرد آن روی پلی‌پروپیلن

مترجم: امین رضایی

چکیده

هدف از کار انجام‌شده در اینجا، سنتز ماده ضد آتش فاقد هالوژن و دوستدار محیط زیست بر پایه فسفر برای کاربرد روی پلی‌پروپیلن بود. پلی‌پروپیلن در دمای اتاق به شدت آتشگیر است و تقریباً زغالی به جا نمی‌گذارد. ماده ضد آتش سنتزشده مقادیر شاخص حد اکسیژن (LOI) پلی‌پروپیلن را افزایش داده و همچنین از ریزش مذاب جلوگیری می‌کند. با این حال، مشاهده شد که مقاومت گسیختگی فیلامنت‌های پلی-پروپیلن عمل شده، با افزایش غلظت ماده ضد آتش کاهش می‌یابد. پایداری گرمایی پلی‌پروپیلن نیز با افزایش دمای تخریب، افزایش می‌یابد.

مقدمه

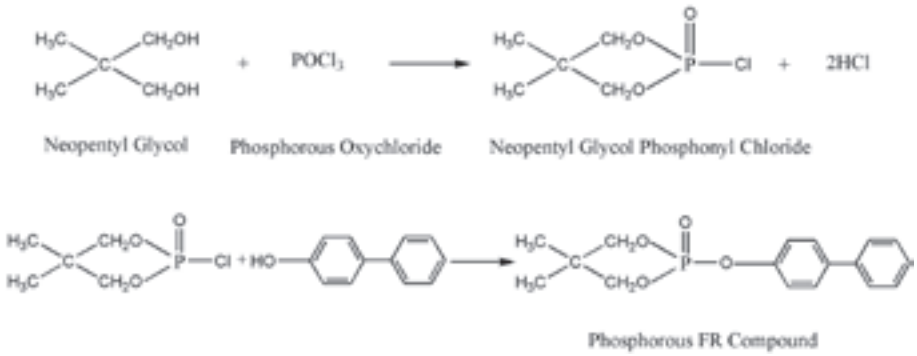
مهمترین خاصیت پلی‌پروپیلن امکان کاربرد آن به صورت اشکال مختلف لیفی است. دمای ذوب پایین آن (۱۷۰-۱۶۰ °C) در بسیاری از مراحل تولید لایه‌های بی‌بافت مزیت مهمی به حساب می‌آید. ضد آتش کردن پلی‌پروپیلن به شدت سخت است. پلی‌پروپیلن خالص در دمای اتاق بسیار آتشگیر است و تقریبا هیچ زغالی به جا نمی‌گذارد. آتشگیری بالا و مقدار شاخص حد اکسیژن پایین (۱۷/۴)، کاربرد آن را در بسیاری از زمینه‌ها با محدودیت مواجه کرده است. زمانی‌که مشتعل می‌شود، پلی‌پروپیلن با شعله بدون دود می‌سوزد و زغالی به جا نمی‌گذارد. همراه با سوختن، ریزش مذاب که خود عاملی خطرناک است نیز مشاهده می‌شود. بنابراین، عامل ضدآتش نه تنها باید باعث خاموش شدن آتش شود، بلکه باید از ریزش پلیمر نیز جلوگیری کند. به همین دلیل پلی‌پروپیلن ضدآتش شده برای توسعه در زمینه‌های مختلف مورد نیاز است. ترکیبات هالوژن‌دار به همراه تری اکسید آنتیموان به عنوان عامل تشدیدکننده، جزء مواد متداول برای ضدآتش کردن پلی‌پروپیلن است. با این حال، با توجه به جنبه‌های ایمنی و مشکلات زیست محیطی، استفاده از بعضی از این مواد به دلیل آزادسازی گازهای سمی و دودهای خورنده در حین سوختن محدود شده است. چیو و وانگ خواص ضدآتش پلی‌پروپیلن عمل‌شده با آمونیوم پلی فسفات را بررسی کردند.

امروزه ترکیبات فاقد هالوژن به عنوان مواد ضدآتش مناسب به دلیل سازگاری با محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است. هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی مواد افزودنی هستند که در پلی‌پروپیلن استفاده می‌شوند، اما بکارگیری زیاد این مواد خواص مکانیکی مواد پلیمری را از بین می‌برد. چن و همکارانش اثر هیدروکسید منیزیم را روی خواص مکانیکی و رفتار گرمایی پلی‌پروپیلن بررسی کردند. سیستم‌های ضدآتش پف کننده اخیراً به عنوان عوامل فاقد هالوژن برای ضدآتش کردن پلی‌پروپیلن مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این سیستم‌ها از یک منبع اسیدی، یک منبع کربن و یک منبع گاز به ترتیب مانند آمونیوم پلی فسفات، پنتا اریتریتول و ملامین تشکیل شده‌اند. آمونیوم پلی فسفات معمولاً به عنوان اسید در این سیستم‌ها استفاده می‌شود که در اثر حرارت، پلی فسفریک اسید را تشکیل می‌دهد که کاتالیست اسیدی معروفی برای واکنش‌های آلی است. رفتار گرمایی پلی‌پروپیلن با استفاده از یک عامل ضدآتش فسفر- نیتروژن بهبود می‌یابد. علاوه بر فاقد هالوژن بودن، سیستم‌های ضدآتش پف کننده مزیت‌های مانند سمیت پایین، خورندگی پایین و نداشتن ریزش مذاب را دارند. با توجه به نگرانی‌ها در مورد سمیت مواد ضدآتش، هدف از کار انجام‌شده در اینجا سنتز ماده ضدآتشی بر پایه فسفر و سازگار با محیط زیست برای کاربرد روی پلی‌پروپیلن بود. عامل سنتز شده در ماتریس پلی-پروپیلن ترکیب شده و عملکرد آن در برابر آتش بر اساس مقادیر شاخص حد اکسیژن بررسی شد.

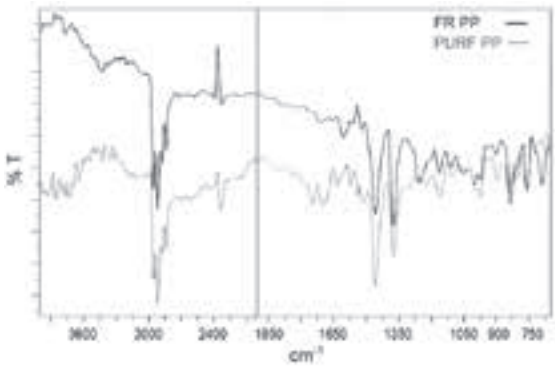
مواد و روش‌ها

مواد

چیپس پلی‌پروپیلن REPOL H200FG با شاخص جریان مذاب ۲۰ از صنایع Reliance در مومبای تهیه شد. اکسی کلرید فسفر به عنوان ترکیب اصلی ضدآتش استفاده شد. نئو پنتیل گلیکول برای ایجاد یک ترکیب واسطه پایدار



شکل ۱، سنتز ترکیب ضدآتش حاوی فسفر



شکل ۲، منحنی FTIR پلی‌پروپیلن خالص و ضدآتش شده

استفاده شد، قبل از اینکه ترکیب ضدآتش نهایی توسط ترکیبات پایدار گرمایی مانند ۴-فنیل فنل یا پی هیدروکسیل دی فنیل سنتز شود. حلال استفاده شده تولوئن بود، تری اتیل آمین نقش زداینده اسید و منیزیم کلرید نیز به عنوان کاتالیست به کار رفت.

طرح واکنش

نئو پنتیل گلیکول با اکسی کلرید فسفر واکنش داده و نئو پنتیل گلیکول فسفونیل کلرید را تشکیل می‌دهد که مجدداً با ۴-فنیل فنل واکنش داده و درنهایت ترکیب ضدآتش را ایجاد می‌کند (شکل ۱).

سنتز ترکیب ضدآتش

در یک بالن سه دهانه مجهز به همزن، قیف چکاننده، یک دستگاه جاذب هیدروکلریک اسید و یک کندانسور، ۱ مول از نئو پنتیل گلیکول و تولوئن ریخته شد. این مخلوط تا دمای ۵۵°C-۴۵ حرارت داده شد. در حین هم زدن ۱ مول از اکسی کلرید فسفر به صورت قطره‌ای طی ۱ ساعت به مخلوط اضافه شد. دمای مخلوط طی ۱ ساعت به ۷۵°C رسید و سپس در این دما به مدت ۱ ساعت دیگر اجازه داده شد تا واکنش انجام شود.

ژهیدروژن کلرید تولید شده به صورت گاز با استفاده از محلول پتاسیم هیدروکسید جذب یا خنثی شد. مخلوط حاصل تا دمای اتاق سرد شد و سپس ۰/۹۵ مول ۴- فنیل فنل، ۰/۱ مول منیزیم کلرید و ۱/۱ مول تولوئن اضافه شد و مخلوط تا دمای ۷۵°C-۶۵ حرارت داده شد. حین همزدن، ۱/۰۵ مول تری اتیل آمین به صورت قطره‌ای و در طی ۱ ساعت به مخلوط اضافه شد. پس از آن، به مخلوط اجازه داده شد تا در همین دما به مدت ۱ ساعت واکنش دهد. مخلوط حاصل تا دمای اتاق سرد شد و مقدار اضافی تری اتیل آمین نیز به وسیله محلول هیدروکلرید اسید خنثی شد.

سپس مخلوط به حال خود رها شد تا فاز روغنی آن جدا شود. در نهایت، فاز روغنی حاصل با آب در دمای ۸۵°C شسته شد. اگر مایعی باقی مانده بود با قرار دادن در آون از بین رفت و ماده‌ای جامد و سفید رنگ به عنوان ترکیب ضدآتش به دست آمد.

تهیه پلی‌پروپیلن ضدآتش

۱- ترکیب چیپس پلی‌پروپیلن با ماده ضدآتش حاوی فسفر

چیپس‌های پلی‌پروپیلن به مدت ۴ ساعت در خشک کن خلاء و در دمای ۶۰°C خشک شد تا رطوبت باقیمانده آن از بین برود. قبل از ذوب ریسی، پالت‌های پلی‌پروپیلن با ماده ضدآتش حاوی فسفر در اکسترودر همسوگرد با پیچ دوقلو با دور در دقیقه ۸۰-۶۰ ترکیب شدند. این ترکیب شدن با غلظت‌های ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ از ترکیب ضدآتش انجام شد. دمای پنج منطقه حرارتی اکسترودر به ترتیب ۱۷۵، ۱۸۵، ۱۹۵، ۲۱۰و ۲۲۰°C بود.

۲- ذوب ریسی فیلامنت‌های پلی‌پروپیلن ضدآتش شده

ذوب ریسی پالت‌های پلی‌پروپیلن مخلوط شده با ماده ضدآتش در دستگاه ذوب ریسی آزمایشگاهی انجام شد. دماهای مناطق حرارتی به ترتیب ۱۹۰، ۲۰۰ و ۲۲۰°C انتخاب شد. دماهای انتخاب شده به طور مشخص بالاتر از دمای ذوب پلی‌پروپیلن بودند. از گاز نیتروژن نیز به منظور جلوگیری از اکسید شدن پلی‌پروپیلن استفاده شد. پالت‌ها ذوب شده و مذاب به سمت پمپ و سپس رشته‌ساز حرکت می‌کند. فیلامنت-های خارج شده از رشته‌ساز توسط دمیدن هوای خنک در مجرایی با طول ۱/۵ متر خنک می‌شوند. فیلامنت‌ها توسط غلتک راهنما گرفته شده و به غلتک‌های کشش می‌رسند. کشش لازم از طریق روش کشش دو مرحله-ای و با نسبت کشش ۳ انجام گرفت. فیلامنت‌ها در نهایت به غلتک‌های برداشت رسیده و روی دوک پیچیده می‌شوند.

شناسایی و آزمایش پلی‌پروپیلن ضدآتش شده

۱- آنالیز FTIR

طیف FTIR با استفاده از اسپکتروفتومتر Shimadzu IR Prestige 21 انجام شد. فیلامنت‌ها به تکه‌های کوچک تبدیل شده، خشک و سپس با KBr مخلوط شد و به وسیله پرس هیدرولیک به شکل قرص در آمد و به سرعت آنالیز FTIR روی آن انجام شد.

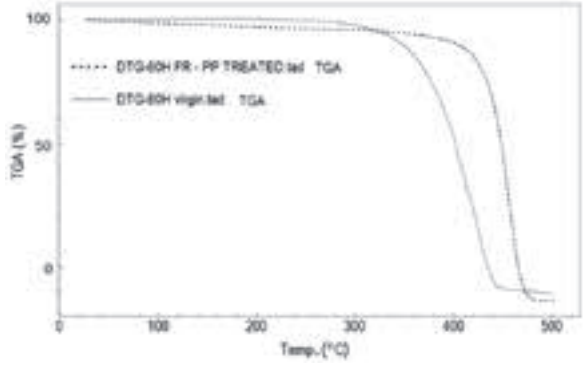
۲- ارزیابی استحکام کششی فیلامنت‌های پلی‌پروپیلن

استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی فیلامنت‌های پلی‌پروپیلن عمل شده و عمل نشده توسط دستگاه Tinius Olsen MK اندازه‌گیری شد.

یک تک فیلامنت با طول ۱۰ cm استفاده شد. نرخ ازدیاد طول ۵۰ mm/min بود. به طور میانگین بین ۱۰-۵ بار اندازه‌گیری انجام شد و نتایج بر حسب kgf بیان شد. آزمایش بر اساس استاندارد ISO 5079 برای مقاومت گسیختگی فیلامنت‌ها انجام شد.

۳- اندازه‌گیری شاخص حد اکسیژن

پالت‌های پلی‌پروپیلن با ماده ضدآتش ترکیب شده و به صورت فیلامنت ریسیده شد و سپس با قالب-گیری فشاری به صورت کامپوزیتی ورقه‌ای از پلیمر ضدآتش در آمد. این ورقه برای اندازه‌گیری شاخص حد اکسیرن با استفاده



شکل ۳، آنالیز TGA پلی‌پروپیلن خالص و ضدآتش شده

از استاندارد ASTM D 2863 به کار رفت. این ورقه در یک محفظه به یک نگهدارنده آویزان شد و سپس مشتعل شد تا تمام طول نمونه بسوزد.

٤- آنالیز حرارتی TGA

TGA می‌تواند شاخص مفیدی برای رفتار اشتعال‌پذیری و تجزیه پلیمر باشد. TGA یکی از بهترین تکنیک‌ها برای ارزیابی سریع، در مقایسه و رتبه‌بندی پایداری گرمایی پلیمرهای مختلف است. اثر ماده ضدآتش روی پایداری گرمایی، زمانیکه در ماتریس پلیمر قرار می‌گیرد به وسیله TGA بررسی شد. کاهش وزن ایجادشده به دلیل تشکیل ترکیبات فرار بعد از تجزیه در دمای بالا به عنوان تابعی از دما بررسی شد. این تست برای نمونه‌های عمل‌شده و عمل‌نشده به وسیله آنالیزر DTG-60H Shimazdu انجام شد. نمونه‌ها در اتمسفر نیتروژن و با نرخ افزایش دمای ۵°C/min از ۴۰-۵۰۰°C حرارت داده شد.

٥- بررسی خصوصیات مورفولوژیکی

SEM روشی معمول برای بررسی خصوصیات مورفولوژیکی و سطحی مواد پلیمری است. آنالیزها توسط میکروسکوپ الکترونی JEOL, JSM-6380 انجام شد. نمونه‌ها توسط پلاتینیوم پوشش داده شدند تا هدایت سطحی افزایش پیدا کند. ولتاژ مورد استفاده دستگاه ۱۰ kV بود.

نتایج و بحث

منحنی‌های FTIR نمونه‌ها در شکل ۲ دیده می‌شود که حضور گروه‌های CH- در زنجیرهای خطی پلی‌پروپیلن در $2915\ cm^{-1}$ قابل مشاهده است. همچنین مشاهده می‌شود که گروه‌های CH- در $2915\ cm^{-1}$ مربوط به پلی‌پروپیلن و پیوند O=P مربوط به ترکیب ضدآتش در $1280\ cm^{-1}$، هر دو در طیف FTIR پلی‌پروپیلن ضدآتش شده حضور دارند. بنابراین، طیف نشان می‌دهد که ترکیب ضدآتش به خوبی در ماتریس پلی‌پروپیلن قرار گرفته است.

اثر ماده ضدآتش روی پایداری گرمایی پلیمر اصلاح شده با آنالیز TGA بررسی شد. همانطور که در شکل ۳ دیده می‌شود، تجزیه تک مرحله‌ای وجود دارد. با مقایسه دو منحنی، مشاهده می‌شود که با افزایش ٪۱۰ ماده ضدآتش به ماتریس، پایداری گرمایی رشد چشمگیری را نشان می‌دهد. ٪۵۰ کاهش وزن در پلی-پروپیلن خالص در دمای ۴۰۲/۲°C مشاهده می‌شود، در حالیکه این مقدار کاهش وزن برای پلی‌پروپیلن ضدآتش شده در دمای ۴۴۸/۷°C حاصل می‌شود. این اختلاف دما قابل توجه است. تجزیه پلی‌پروپیلن خالص در ۳۹۱/۶۴°C و پلی‌پروپیلن ضدآتش شده در ۴۳۶/۹۲°C شروع می‌شود. با مشاهده میزان تفاوت دماهای فوق، می‌توان با اطمینان گفت که ماده ضدآتش نقش خود را در افزایش پایداری گرمایی پلیمر ایفا کرده است.

شکل ۴ مقایسه بین تصاویر SEM پلی‌پروپیلن خالص و پلی‌پروپیلن ضدآتش شده را نشان می‌دهد. سطح پلی‌پروپیلن خالص تمیز و صاف بوده در حالیکه پلی‌پروپیلن ضدآتش شده بافتی با حفره‌های باز را نشان می‌دهد. سطح ترک خورده، زبر و ناهموار نمونه عمل‌شده، افزایش دسترسی به قسمت‌های آمورف را در نتیجه اضافه شدن ماده ضدآتش به ماتریس پلیمر تائید می‌کند. این افزایش در مناطق آمورف منجر به کاهش استحکام کششی فیلامنت‌های ضدآتش شده می‌شود. خاصیت ضدآتش پلی‌پروپیلن با افزایش غلظت ترکیب ضدآتش افزایش می‌یابد. شاخص حد اکسیژن نمونه کنترل ۱۸ است که با افزایش ٪۵ از ماده ضدآتش، این مقدار به ۲۱ می‌رسد که افزایشی قابل توجه در خاصیت ضدآتش را نشان می‌دهد. به طور مشابه، با افزایش غلظت تا ٪۱۰ و ٪۱۵، این مقدار به ترتیب به ۲۴ و ۲۶ افزایش می‌یابد. این افزایش ایجاد شده در خاصیت ضدآتش با افزایش غلظت ترکیب ضدآتش، می-تواند به دلیل مقدار محتوی بالای فسفر موجود در پلیمر باشد. در حین سوختن، فسفر به دلیل پیوند ضعیف فسفنات در دمای پایین تجزیه شده و لایه‌ای از زغال در سطح ایجاد می‌کند. این لایه زغال ایجاد شده در سطح به سختی آتشگیر است و می‌تواند پلیمر زیرین خود را در برابر تخریب حرارتی بیشتر عایق کند. این لایه به صورت یک مانع فیزیکی عمل کرده و از رسیدن اکسیژن جلوگیری می‌کند. بر اساس داده‌های بدست آمده، یک رابطه خطی بین خاصیت ضدآتش و غلظت ترکیب ضدآتش استفاده شده مشاهده می‌شود.

جدول ۱ اثر میزان استفاده از ترکیب ضدآتش را روی استحکام فیلامنت‌ها نشان می‌دهد. مقاومت گسیختگی فیلامنت‌های کنترل ۰/۲۰۷ kgf بود در حالیکه این مقدار برای فیلامنت‌های عمل‌شده با ٪۵ از ترکیب ضدآتش به ۰/۱۹۲ kgf رسید که نشان‌دهنده ٪۸ کاهش در استحکام فیلامنت‌ها است. روند مشابهی از کاهش استحکام برای غلظت‌های ٪۱۰ و ٪۱۵ نیز مشاهده شد. با افزایش غلظت ترکیب ضدآتش، تعداد مناطق آمورف موجود در ماتریس پلیمر نیز افزایش می‌یابد که باعث برهم خوردن آرایش زنجیرهای مولکولی می‌شود. بنابراین، کاهش بلورینگی پلی‌پروپیلن در اثر افزایش غلظت ترکیب ضدآتش، دلیل کاهش در مقاومت گسیختگی پلی‌پروپیلن ضدآتش شده است.

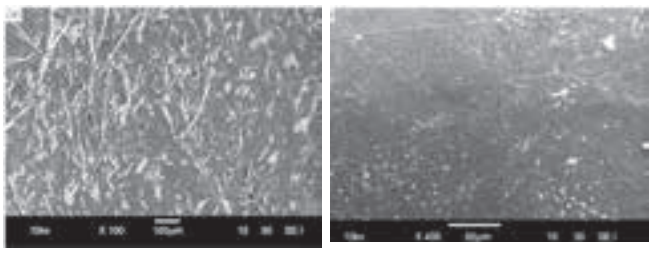
جدول ۱. اثر ترکیب ضدآتش روی استحکام فیلامنت‌های ضدآتش شده

استحکام باقیمانده، ٪	استحکام باقیمانده، ٪	مقاومت گسیختگی، kgf	غلظت ترکیب ضدآتش، ٪
۱۰۰	۱۰۰	۰/۲۰۷	۰
۹۲/۷	۹۲/۷	۰/۱۹۲	۵
۸۵/۹	۸۵/۹	۰/۱۷۸	۱۰
۷۹/۷	۷۹/۷	۰/۱۶۵	۱۵

نتیجه‌گیری

ترکیب ضدآتش سازگار با محیط زیست با استفاده از اکسی کلرید فسفر سنتز شد که خاصیت ضدآتش را روی پلی‌پروپیلن با موفقیت نسبی ایجاد کرد. رابطه‌ای خطی بین خاصیت ضدآتش و غلظت ترکیب ضدآتش استفاده شده مشاهده شد. همچنین مشاهده شد که مقاومت گسیختگی فیلامنت‌های ضدآتش شده با افزایش غلظت ترکیب ضدآتش، کاهش می‌یابد. پایداری گرمایی پلی‌پروپیلن نیز افزایش یافت که با افزایش دمای تجزیه شدن از ۳۹۱/۶۴°C برای پلی‌پروپیلن خالص به ۴۳۶/۹۲°C برای نمونه ضدآتش شده با ٪۱۰ از ترکیب ضدآتش نشان داده شد.

منابع در دفتر مجله موجود است.



شکل ٤، تصاویر SEM، a) پلی‌پروپیلن خالص و b) پلی‌پروپیلن ضدآتش شده