

Flame Retardant Hybrid System of Triphenyl Phosphate/Nanoclay in Evaluation of Flammability and Mechanical Properties of PC/ABS Compound

E. Feyz^{1,2}, Y. Jahani^{*2}, M. Esfandeh² and S.H. Jafari³

1. Petrochemical Research and Technology Co., P.O. Box: 14185-458, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

3. School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran,

P.O. Box: 11155-4563, Tehran, Iran

Received 8 August 2010, accepted 29 January 2011

ABSTRACT

Nanoclay/triphenyl phosphate hybrid system was employed to examine the fire retardancy and mechanical properties of PC/ABS blends. Each of the polymers and their blends are widely used in the automotive, electrical and electronic industries. Because most thermoplastics are easily combustible they need to be flame retarded to reduce the burning rate especially in the initial phase of a fire incident. The effect of nanoclay on the fire resistance of nanocomposites has been the subject of many research works. Nanosize clay particles improve the fire performance of composites with no significant effect on the ignition ability and extinguishing time. The improvement in flame retardancy of composites has been observed only when nano size species are present with conventional flame retardant additives. Such combinations may result in either a desired level of flame retardancy lower than the normal conventional level with matrix property retention. In this study, the samples were prepared via a direct melt blending process in a twin-screw extruder, and the processing temperature was set at 200-250°C. The effects of nanoclay/triphenyl phosphate hybrid system on the fire retardancy of PC/ABS blend were assessed by cone calorimetry, LOI (Limited Oxygen Index) and UL94 (Underwriters Laboratories), and tensile and impact properties of the composites were determined. The synergistic effect of nanoclay on flame retardancy of TPP has been observed from the fire test and the mechanical properties were improved.

Key Words:

flammability,
flame retardant,
nanocomposite,
cone calorimeter,
mechanical properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: y.jahani@ippi.ac.ir

بررسی اثر سامانه هیبرید بازدارنده اشتعال تری فنیل فسفات - نانوخاک رس بر اشتعال پذیری و خواص مکانیکی آمیزه PC/ABS

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و سوم، شماره ۶،
صفحه ۴۸۵-۴۷۵، ۱۳۸۹
ISSN : 1016-3255

الهام فیض^۱، یوسف جهانی^{۲*}، مسعود اسفنده^۲، سید حسن جعفری^۳

۱- تهران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، صندوق پستی ۴۵۸-۱۴۱۸۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۳- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه پلیمر، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵

دریافت: ۱۳۸۹/۵/۱۷، پذیرش: ۱۳۸۹/۱۱/۱۹

چکیده

آمیزه پلی کربنات (PC) - آکریلونیتریل بوتادی ان استیرن (ABS) از آمیزه‌های تجاری بسیار مهمی است که کاربردهای متنوعی به ویژه در صنایع خودروسازی، لوازم الکترونیکی و الکترونیک دارد. با توجه به موارد مصرف این آمیزه در قطعاتی که کاهش اشتعال پذیری اهمیت دارد، این مسئله باید مدنظر قرار گیرد. ترکیبات فسفات دار مهم ترین دسته از افزودنی‌های بازدارنده اشتعال استفاده شده در آمیزه PC/ABS هستند. لزوم عملکرد بازدارنده‌های اشتعال فسفات دار، استفاده از درصد‌های زیاد غلظت (۱۵-۱۰ درصد وزنی) است. با توجه به این که درصد‌های زیاد این افزودنی‌ها منجر به افت خواص فیزیکی - مکانیکی پلیمر می‌شود، بنابراین استفاده از ترکیبات نانو به عنوان افزودنی بازدارنده اشتعال مد نظر قرار گرفته است. پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد، اگرچه ساختارهای نانوکامپوزیتی در پلیمرها اغلب منجر به بهبود قابل توجهی در کاهش اشتعال پذیری می‌شوند، ولی در کاهش آسانی اشتعال و زمان اطفای آتش بی‌اثرند. به همین منظور، امروزه عمده توجه روی به کارگیری هم‌زمان نانوذرات با ترکیبات بازدارنده اشتعال متداول است. هیبرید این دو، افزون بر اثرگذاری بهینه بر کاهش اشتعال پذیری، از مقدار مصرف افزودنی‌های بازدارنده اشتعال متداول می‌کاهد. از طرفی، این امر منجر به بهبود خواص فیزیکی - مکانیکی پلیمر نیز می‌شود. در این پژوهش، اختلاط آمیزه PC/ABS با تری فنیل فسفات (TPP) به عنوان افزودنی بازدارنده اشتعال متداول و نانورس به عنوان افزودنی بازدارنده اشتعال نوین در اکسترودر دومارپیچی در محدوده دمایی ۲۰۰-۲۵۰°C انجام شد. اثر سامانه‌های هیبریدی نانورس/TPP بر کاهش اشتعال پذیری آمیزه با استفاده از آزمون‌های متداول احتراق از قبیل آزمون گرماسنجی مخروطی، شاخص اکسیژن حدی و آزمون سوزاندن بررسی شد. افزون بر این، خواص مکانیکی شامل استحکام کششی، مدول و استحکام ضربه‌ای ایزود نیز اندازه‌گیری شد. نتایج آزمون‌های احتراق و خواص مکانیکی نشان می‌دهد، بهترین نتیجه مربوط به فرمول بندی هیبریدی PC/ABS+(TPP+Nano) است.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

y.jahani@ippi.ac.ir

واژه‌های کلیدی

اشتعال پذیری،
بازدارنده اشتعال،
نانوکامپوزیت،
گرماسنج مخروطی،
خواص مکانیکی

مقدمه

آمیزه‌های PC/ABS یکی از پرمصرف‌ترین آمیزه‌های تجاری در دنیاست که افزون بر خواص مکانیکی خوب، فرایندپذیری مطلوبی نیز دارند. با توجه به مصرف عمده این آمیزه‌ها در وسایل الکتریکی و الکترونیکی از قبیل بدنه کامپیوترها، چاپگرها و تلویزیون، اشتعال‌ناپذیری آنها بسیار حائز اهمیت است [۱]. استفاده از ترکیبات هالوژن دار به عنوان بازدارنده‌های اشتعال که بهترین عملکرد را در این زمینه ایفا می‌کردند، به دلیل مسائل زیست محیطی و سلامتی انسان‌ها محدودتر شده است. از طرفی، با توجه به پیشرفت‌های اخیر در زمینه استفاده از ترکیبات نانو که می‌تواند بسیاری از نیازهای موجود در صنایع مختلف را به لحاظ کیفیت و خواص محصولات تولیدی برآورده سازند، این دسته از افزودنی‌ها و به عبارتی این فناوری نوین در زمینه کاهش اشتعال‌پذیری پلیمرها مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از این ترکیبات برای اولین بار به عنوان یک بازدارنده اشتعال در سال ۱۹۹۷ مطرح شد [۲] که به طور غالب نانو خاک رس از نوع مونت موریلونیت مورد بررسی قرار گرفته است. قابل توجه است که خاصیت کاهش اشتعال‌پذیری پلیمر در غلظت کمتر از ۵٪ نانو خاک رس برای پلیمر قابل دست‌یابی است [۳].

با توجه به نتایج پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر، با وجود این که ترکیبات نانو از راه کاهش پیک آزاد شدن گرما یا با تشکیل لایه زغالی در مواجهه با آتش منجر به کاهش اشتعال‌پذیری پلیمر می‌شوند، اما اثری بر نتایج آزمون شاخص اکسیژن حدی (LOI, limited oxygen index) و آزمون سوزاندن (UL94-underwriters laboratories) ندارند. به عبارتی، نتیجه حاصل از این آزمون‌ها در پلیمرهای بدون افزودنی نانو و نانو کامپوزیت‌ها یکسان است [۴]. از طرفی، استفاده از بازدارنده‌های اشتعال متداول از قبیل تری فنیل فسفات در بازه غلظت ۱۵-۱۱ عملکرد کاهش اشتعال‌پذیری خود را ایفا می‌کنند [۵] که این محدوده غلظت منجر به افت خواص مکانیکی پلیمر از قبیل استحکام کششی، مدول و استحکام ضربه‌ای می‌شود.

تاکنون بررسی هم‌زمان افزودنی بازدارنده اشتعال فسفات دار TPP و نانورس در کاهش اشتعال‌پذیری آمیزه PC/ABS انجام نشده است. هدف از پژوهش حاضر این است که با استفاده هم‌زمان TPP و نانو خاک رس از مصرف TPP در غلظت زیاد که منجر به افت خواص مکانیکی می‌شود، کاسته شده و به دنبال آن از کاهش خواص مزبور جلوگیری شود. از طرفی، محدودیت نانو خاک رس در پاسخ‌گویی به آزمون‌های احتراق LOI و سوزاندن UL94 از راه وجود TPP نیز از بین برود. بدین منظور از آزمون‌های متداول احتراق گرماسنجی مخروطی،

شاخص اکسیژن حدی و سوزاندن UL94 و همچنین آزمون‌های بررسی خواص مکانیکی کشش و ضربه استفاده شده است.

تجربی

مواد

پلی‌کربنات (PC) مصرفی مناسب برای فرایند قالب‌گیری تزریقی و دمشی با نام تجاری Makrolon 2858 تولید شرکت Bayer آلمان بود. نوع آکریلونیتریل بوتادی‌ان - استیرن (ABS) استفاده شده مناسب فرایند قالب‌گیری تزریقی با نام SD0150 تولید پتروشیمی تبریز بود. از افزودنی تری فنیل فسفات (TPP) به عنوان ترکیب بازدارنده اشتعال بدون هالوژن، محصول شرکت Merck با محتوای فسفر ۹/۵٪ و نانولین DK2 نانوسیلیکات لایه‌ای اصلاح شده با ظرفیت تبادل کاتیونی ۱۱۰-۱۲۰ meq/۱۰۰g محصول شرکت Fenghong Clay Chemical Zhheing کشور چین استفاده شده است.

دستگاه‌ها

اکسترودر دوماریچی مدل Brabender Plasti-Corder، میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل EM208S ساخت Philips، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل VEGA\TESCAN، پراش پرتو X، دستگاه Analytical Instrument Factory مدل HC-2، دستگاه کشش ساخت شرکت MTS مدل M 10 و دستگاه ضربه ساخت شرکت Zwick مدل B 5102 به کار گرفته شده است.

روش‌ها

PC، ABS، TPP و نانو خاک رس با نسبت‌های وزنی مشخص با یکدیگر مخلوط شدند. اختلاط مذاب آنها در اکسترودر دوماریچی با $L/D=40$ ، در دمای $250-200^{\circ}\text{C}$ ، از ابتدا تا انتهای اکسترودر و 300 rpm انجام شد. لازم به ذکر است، نسبت PC/ABS در کلیه فرمول‌بندی‌ها برابر $65/35$ درصد وزنی بود. فرمول‌بندی آمیزه‌های تهیه شده مطابق جدول ۱ است.

نحوه توزیع لایه‌های سیلیکات نانورس استفاده شده در آمیزه PC/ABS به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. آماده‌سازی نمونه‌های TEM با دستگاه میکروتوم مجهز به تیغه الماس در دمای محیط انجام شد. تصاویر TEM به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری با شتاب ولتاژ 100 kV تهیه شد. به منظور تأیید باز شدن لایه‌های سیلیکات نانو خاک رس از آزمون پراش پرتو X استفاده شده

جدول ۱ - فرمول بندی آمیزه های تهیه شده.

مقدار (wt%)				کوپلیمر
Nanoclay	TPP	ABS	PC	
-	-	۳۵	۶۵	PC/ABS
۲	-	۳۴/۳	۶۳/۷	PC/ABS+2% nano
۴	-	۳۳/۶	۶۲/۴	PC/ABS+4% nano
۶	-	۳۲/۹	۶۱	PC/ABS+6% nano
-	۱۰	۳۷/۵	۵۸/۵	PC/ABS+10% TPP
-	۱۳	۳۰/۴۵	۵۶/۵۵	PC/ABS+13% TPP
-	۱۵	۲۹/۷۵	۵۵/۲۵	PC/ABS+15% TPP
۲	۸	۲۷/۵	۵۸/۵	PC/ABS+(2% nano+8% TPP)
۲	۱۰	۲۰/۸	۵۷/۲	PC/ABS+(2% nano+10% TPP)
۲	۱۲	۲۰/۱	۵۵/۹	PC/ABS+(2% nano+12% TPP)
۴	۱۰	۲۰/۱	۵۵/۹	PC/ABS+(4% nano+10% TPP)
۶	۱۰	۲۹/۴	۵۴/۶	PC/ABS+(6% nano+10% TPP)

می شود. ضخامت نمونه ها در این آزمون ۳ mm بود. لازم به ذکر است، این آزمون به چند روش قابل انجام است که نتیجه گیری از هر روش متفاوت است. لازم به ذکر است، در این بررسی از دو روش UL94 افقی (horizontal burning, HB) و عمودی (vertical burning, V) استفاده شده است. تفاوت دو روش در نحوه قرارگیری نمونه ها در نزدیک شدن به شعله است. مواد بر اساس مقدار مقاومت در برابر شعله ور شدن، جزء یکی از گروه های HB، V-1، V-0 و V-2 دسته بندی می شوند. V-0 بیشترین مقدار مقاومت را دارد. برای بررسی اثر افزودنی های بازدارنده اشتعال روی خواص مکانیکی آمیزه PC/ABS، از دستگاه کشش طبق استاندارد ISO 527 و از دستگاه ضربه طبق استاندارد ISO 180 برای انجام آزمون ضربه استفاده شده است.

نتایج و بحث

بررسی نتایج حاصل از آزمون های احتراق

آزمون گرماسنجی مخروطی

پارامترهای قابل توجه در احتراق نمونه ها به روش تجزیه گرماسنجی مخروطی اندازه گیری شده که نتایج آن در **جدول ۲** ارائه شده است. تمام این فرمول بندی ها در سطح تابش یکسان 50 kW/m^2 آزمایش شده و دارای ابعاد $10 \times 10 \times 0.3 \text{ cm}$ بودند. همان طور که از نتایج ارائه شده در **جدول ۲** مشاهده می شود، از نظر پارامترهای کل رهایش گرما و گرمای سوختن مؤثر تفاوت خاصی بین فرمول بندی های حاوی افزودنی های بازدارنده اشتعال و آمیزه PC/ABS فاقد این افزودنی ها مشاهده نمی شود. چرا که این نمونه ها در نهایت قابل سوختن هستند و در مجاورت منبع اشتعال خارجی در مدت زمان های متفاوت تا انتها می سوزند. مقدار کربن مونوکسید نیز یکی از شاخص های مهم اندازه گیری است، زیرا در آتش سوزی ها خطرناک ترین گاز سمی محسوب می شود [۶]. با توجه به **جدول ۲** بیشترین تولید این گاز در آمیزه بدون افزودنی است و کمترین آن در آمیزه هیبریدی PC/ABS+(12% TPP+2% Nano) مشاهده می شود.

شکل ۱، منحنی های سرعت رهایش گرما را نشان می دهد که مهم ترین شاخص گرمایی است و به وسیله آن می توان تفاوت بین نمونه ها را از لحاظ اشتعال پذیری تشخیص داد. می توان گفت، بهبود خواص اشتعال پذیری در آمیزه های PC/ABS+Nano به دلیل سازوکار کندکنندگی احتراق در فاز متراکم است. منظور از ساز و کارهای کندکنندگی احتراق در فاز متراکم، ساز و کارهای کاهش اشتعال پذیری

است. این اندازه گیری با مشخصات دستگاهی 10 kV ، 30 mA و با سرعت $2^\circ/\text{min}$ در محدوده $10-15$ درجه انجام شد. شکل شناسی آمیزه PC/ABS و نحوه توزیع فاز ABS در PC با میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شد. نمونه ها پس از قرارگیری در محیط نیتروژن و شکست ترد، در محیط اسیدی قرار گرفتند تا فاز ABS آن خارج شود. سطح مقطع شکسته شده با لایه نازکی از طلا پوشش داده شد و برای مشاهده تصاویر آماده شدند.

برای بررسی اشتعال پذیری نمونه ها و رفتار آتش گیری آنها از گرماسنج مخروطی استفاده شده است. این آزمون از دقیق ترین و پرمصرف ترین آزمون های احتراق است که اطلاعات کمی خوبی از مقدار پایداری نمونه در برابر اشتعال را ارائه می دهد و مطابق با استاندارد ISO 5660-1 انجام می شود.

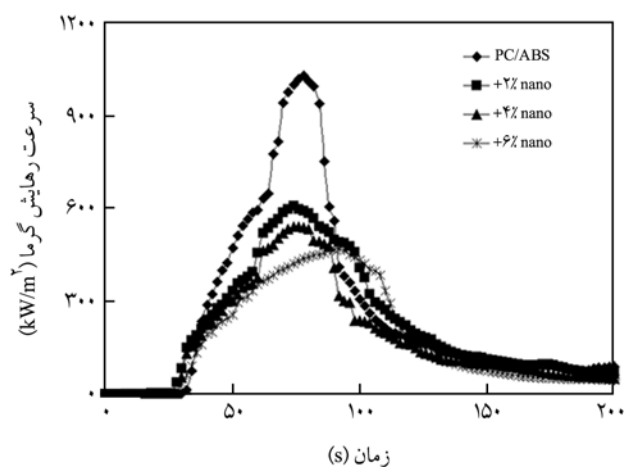
شاخص LOI که یکی دیگر از بررسی های انجام شده در رفتار اشتعال پذیری است، با دستگاه Analytical Instrument Factory طبق استاندارد ASTM D 2863 اندازه گیری شده است. اساس این آزمون، تعیین درصد اکسیژن در مخلوط گازی اکسیژن و نیتروژن است که برای تداوم احتراق نمونه به طول 5 mm به مدت 180 s مورد نیاز است. طبقه بندی کیفیت احتراق نمونه ها در آزمون UL94 مطابق استاندارد ASTM D 635-77 است. آزمون UL94 و Underwriters Laboratories، از مهم ترین آزمون های اشتعال پذیری مواد پلاستیکی محسوب

جدول ۲ - نتایج آزمون گرماسنجی مخروطی آمیزه های PC/ABS.

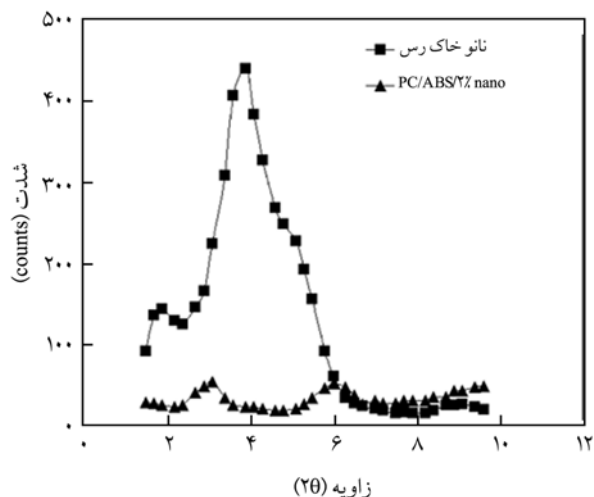
میانگین بازده کربن مونوکسید (kg/kg)	میانگین گرمای مؤثر سوختن (MJ/kg)	میانگین کاهش شدت جرم (g/m ² s)	میانگین شدت رهایش گرما (kW/m ²)	زمان افروزش (s)	فرمول بندی
۰/۱۳۹	۲۷/۱۵	۴/۸۷	۱۰۳۲	۳۵	PC/ABS
۰/۱۲۵	۲۵/۳۴	۴/۴۵	۶۰۰	۳۰	PC/ABS+2% nano
۰/۱۲۰	۲۵/۸۲	۳/۹۴	۵۴۳	۲۹	PC/ABS+4% nano
۰/۱۱۵	۲۴/۴۵	۳/۲۳	۴۷۰	۲۸	PC/ABS+6% nano
۰/۱۲۳	۲۳/۸۶	۴/۱۴	۸۲۰	۴۰	PC/ABS+10% TPP
۰/۱۱۹	۲۴/۶۵	۴/۰۳	۶۸۹	۴۴	PC/ABS+13% TPP
۰/۱۱۲	۲۵/۱۷	۳/۱۲	۶۳۸	۴۶	PC/ABS+15% TPP
۰/۱۱۰	۲۵/۲۰	۳/۰۷	۴۳۵	۳۸	PC/ABS+(2% nano+8% TPP)
۰/۱۰۸	۲۴/۸۰	۳/۶۲	۳۲۰	۴۴	PC/ABS+(2% nano+10% TPP)
۰/۱۰۵	۲۳/۴۵	۳/۱۶	۳۰۰	۴۵	PC/ABS+(2% nano+12% TPP)
۰/۱۱۱	۲۴/۴۵	۳/۱۲	۳۸۰	۴۰	PC/ABS+(4% nano+10% TPP)
۰/۱۰۹	۲۳/۲۹	۳/۸۱	۳۳۱	۳۷	PC/ABS+(6% nano+10% TPP)

اشتعال منجر به کاهش غلظت گازهای قابل اشتعال می شوند. کاهش سرعت رهایش گرما در این دسته از آمیزه ها اساساً به دلیل تأخیر در تجزیه اکسایشی - گرمایی آنهاست. افزون بر این، کاهش زمان احتراق به دلیل تبخیر حاصل از تجزیه اصلاح کننده های آلی نانو خاک رس نیست، بلکه به دلیل تجزیه ماتریس پلیمر است که به وسیله نانو خاک رس تسریع شده است. آثار سدی لایه های ورقه ای شده سیلیکات سهم کمی را در تأخیر تخریب گرمایی و کاهش شدت رهایش گرما دارد. حاصل تجزیه گرمایی خاک رس آلی اصلاح شده موقعیت های اسیدی است که روی لایه های رس تشکیل می شود. این موقعیت های فعال می توانند پذیرنده تک الکترون از یک مولکول دهنده باشند و در نهایت یک ترکیب رادیکال آزاد تولید کنند. به عبارت دیگر، این موقعیت های فعال، تجزیه اولیه ماتریس پلیمر را تسریع می کنند. با توجه به این که موقعیت های مزبور، تشکیل لایه زغالی محافظ را در سطح پلیمر منجر می شوند، زمان اشتعال را نیز کوتاه می کنند [۷،۸]. لازم به ذکر است، شکل شناسی به دست آمده از نانو خاک رس استفاده شده، شکل شناسی بین لایه ای شده است که تصاویر TEM از موقعیت های متفاوت نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ به خوبی می توان وجود لایه های نانو خاک رس را در فاز قطره های ABS مشاهده کرد. در شکل ۳ و جدول ۳ نتایج آزمون XRD نیز مؤید باز شدن

در ساختار پلیمر به عنوان یک فاز متراکم است. به عنوان مثال، ایجاد لایه زغالی حاصل از احتراق افزودنی های بازدارنده اشتعال در سطح پلیمر که از انتقال گرما و آتش به پلیمر جلوگیری می کنند، جزء ساز و کارهای فاز متراکم است. ساز و کارهای کاهش اشتعال پذیری اتفاق افتاده در فضای اطراف پلیمر مربوط به ساز و کارهای فاز گازی است. به عنوان مثال، ایجاد برخی گازهای فرار حاصل از احتراق افزودنی های بازدارنده



شکل ۱ - مقایسه پیک های شدت رهایش گرمای PC/ABS با آمیزه های PC/ABS+Nano.



شکل ۳- XRD حاصل از دو نمونه نانو خاک رس و PC/ABS+2% nano.

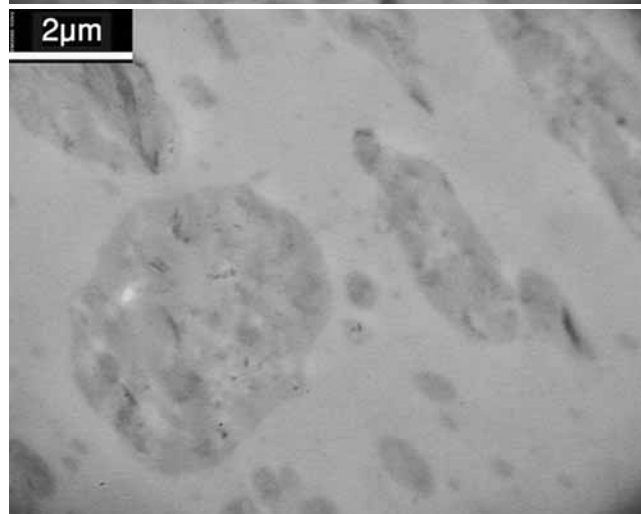
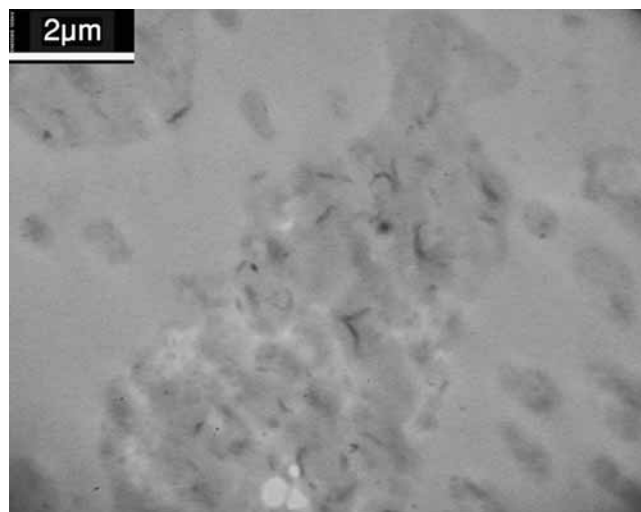
TPP با محصول حاصل از تجزیه پلیمر (احتمالاً PC) وارد واکنش می شود. PC با نوآرایی فریز تبدیل به محصولی می شود که دارای گروه های فنولی است (واکنش ۱) که این محصول با TPP از راه سازوکار تبدیل استری وارد واکنش می شود (واکنش ۲).

از آن جا که TPP دارای چند پیوند P-O-C فعال است، ممکن است با سایر زنجیرهای PC نیز واکنش داده و محصول شبکه ای تولید کند [۹]. افزون بر این، ساز و کار محصولات حاصل از تجزیه گرمایی ترکیبات فسفردار که شامل P_2O ، PO، PO_2 و HPO_2 هستند، خود ترکیبات بازدارنده اشتعال مؤثر هستند و به این ترتیب عمل می کنند که از غلظت اتم های هیدروژن در فاز گازی می کاهند. اتم های هیدروژن با اکسیژن وارد واکنش شده و رادیکال های هیدروکسیل با اکسیژن را تشکیل می دهند (واکنش ۳). این رادیکال های حاصل با ترکیبات سوختی و قابل احتراق وارد واکنش شده و فرایند اشتعال را دوام می بخشند [۷]. شکل ۶ منحنی های مربوط به سرعت رهایش گرمای فرمول بندی های حاوی نانورس TPP+ را نشان می دهد که با نمونه بدون افزودنی مقایسه شده است. با توجه به این شکل مشاهده می شود، آمیزه های هیبریدی بیشترین درصد کاهش سرعت رهایش گرما را نشان می دهند.

جدول ۳ - پارامترهای آزمون XRD نمونه های نانو خاک رس و PC/ABS+2% nano

زاویه (۲θ)	مقدار d*(nm)	فرمول بندی
۳/۸۵	۲/۲۹	نانو خاک رس
۳/۱	۲/۸۲	PC/ABS+2% nano

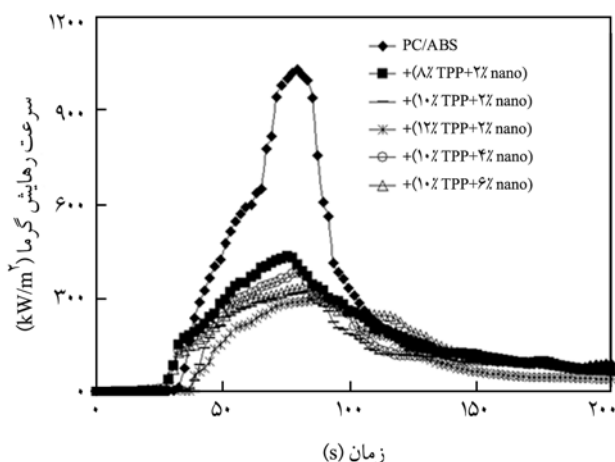
* d-value



شکل ۲ - TEM حاصل از موقعیت های مختلف در نمونه nano PC/ABS+2%.

لایه های سیلیکات نانو خاک رس است. با توجه به شکل ۳، کاهش شدت پیک در آزمون XRD در باره نمونه آمیزه حاوی نانو خاک رس نشان دهنده باز شدن لایه های نانو خاک رس به وسیله آمیزه پلیمری و به طور دقیق تر به وسیله فاز ABS است. شکل ۴ نیز مربوط به SEM آمیزه PC/ABS خالص است که شکل شناسی امولسیون را نشان می دهد و به خوبی می توان توزیع فاز قطره های ABS را در فاز پیوسته PC مشاهده کرد.

شکل ۵ منحنی های مربوط به سرعت رهایش گرمای فرمول بندی های حاوی TPP را نشان می دهد که با نمونه بدون افزودنی مقایسه شده است. بهبود خواص اشتعال پذیری آمیزه های PC/ABS+TPP به دلیل ساز و کارهای مربوط به فاز متراکم و گاز است (هرچند که ساز و کارهای فاز متراکم ارجح تر است). با افزودن TPP نیز مانند این است که

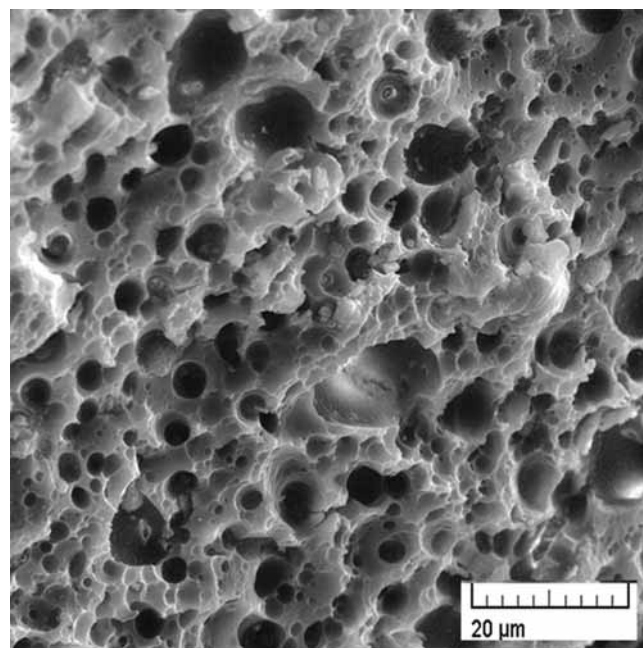


شکل ۶- مقایسه پیک های شدت رهائش گرمای PC/ABS با آمیزه های هیبریدی (PC/ABS+(TPP+Nano).

در آمیزه های هیبریدی می توان به ارتباط بین TPP و نانو خاک رس در بهبود خواص اشتعال پذیری پی برد. بهترین نمونه به لحاظ آزمون LOI فرمول بندی (PC/ABS+(12%TPP+2%Nano) است. نتایج آزمون UL94 مطابق آزمون LOI است. آمیزه های PC/ABS+Nano، PC/ABS+TPP به لحاظ آزمون UL94 عمودی رد شده اند، ولی در دسته بندی HB قرار گرفتند. در این آزمون (UL94 افقی) این نمونه ها پیش از رسیدن به علامت ۲۵ mm در نمونه، خود خاموش شونده بودند.

جدول ۴- نتایج آزمون های LOI و UL94.

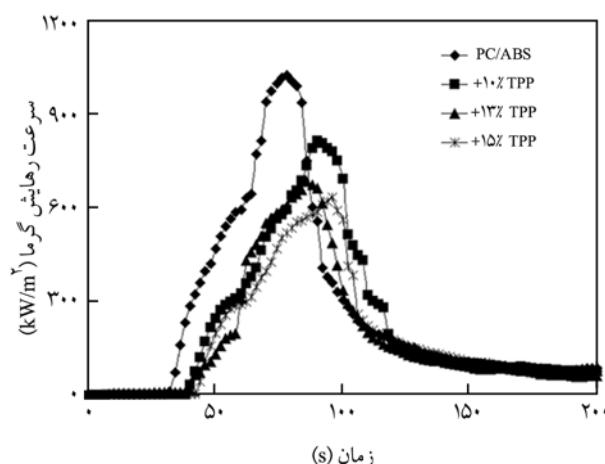
UL94 (۳ mm)	LOI (%)	فرمول بندی
HB	۲۳	PC/ABS
HB	۲۲/۲	PC/ABS+2% nano
HB	۲۷/۴	PC/ABS+4% nano
HB	۲۰/۳	PC/ABS+6% nano
HB	۲۶/۱	PC/ABS+10% TPP
HB	۲۷/۶	PC/ABS+13% TPP
HB	۲۹/۳	PC/ABS+15% TPP
V-0	۳۷/۹	PC/ABS+(2% nano+8% TPP)
V-0	۳۳/۴	PC/ABS+(2% nano+10% TPP)
V-0	۳۵/۹	PC/ABS+(2% nano+12% TPP)
V-0	۳۴/۸	PC/ABS+(4% nano+10% TPP)
V-0	۳۳/۳	PC/ABS+(6% nano+10% TPP)



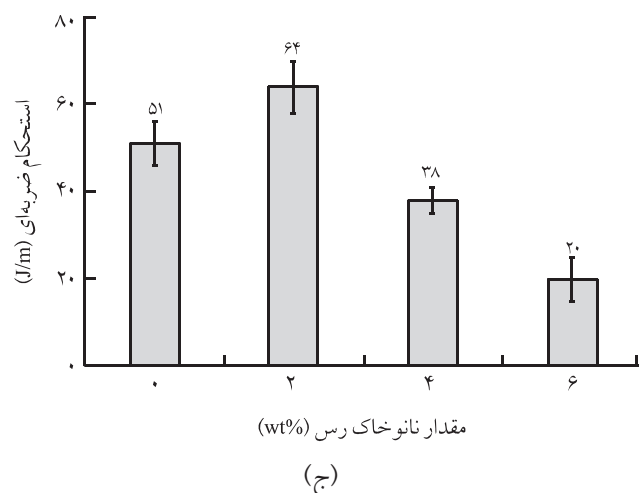
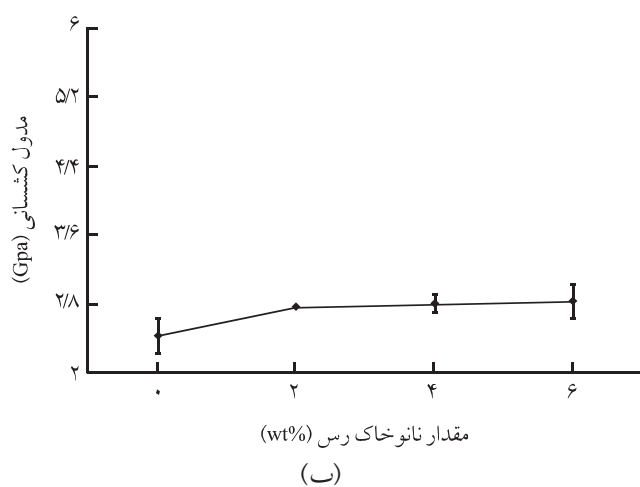
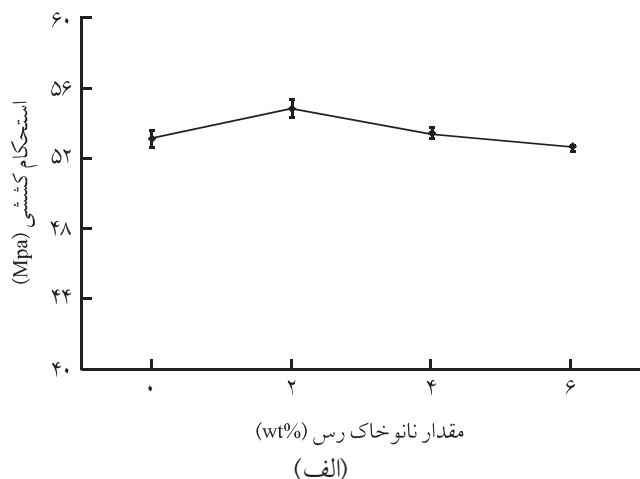
شکل ۴- تصویر SEM آمیزه PC/ABS خالص با بزرگ نمایی ۲۰۰۰.

آزمون های LOI و UL94

نتایج اشتعال پذیری نمونه ها در **جدول ۴** خلاصه شده است. نتایج LOI آمیزه PC/ABS+Nano نسبت به PC/ABS خالص کاهش کمی را از ۲۳٪ در PC/ABS به ۲۲/۲٪ PC/ABS+2% Nano نشان می دهد. با افزایش درصد نانو خاک رس مقدار LOI کاهش می یابد. برای آمیزه های PC/ABS+TPP، مقدار LOI از ۲۳٪ در PC/ABS به ۲۶/۱٪ در PC/ABS+10% TPP افزایش یافته است. با افزایش درصد TPP مقدار LOI افزایش می یابد. با توجه به مقادیر LOI مشاهده شده



شکل ۵- مقایسه پیک های شدت رهائش گرمای PC/ABS با آمیزه های PC/ABS+TPP.



شکل ۷ - تغییرات: (الف) استحکام کششی، (ب) مدول کشسانی و (ج) استحکام ضربه‌ای نسبت به درصد نانو خاک رس در آمیزه‌های PC/ABS+Nano.

خواص استحکام کششی کاهش می‌یابد، ولی اثر تقویت‌کنندگی هیبرید نانورس+TPP در فرمول‌بندی که ۸٪ TPP و ۲٪ نانوذرات دارد خود را

آمیزه‌های PC/ABS+(TPP+Nano) با انجام آزمون UL94 عمودی خود خاموش شونده بودند و در دسته بندی V-0 قرار گرفتند. به طور کلی، نتایج رفتار اشتعال‌پذیری در آزمون‌های UL94 و LOI مشاهدات تجزیه گرماسنجی مخروطی را تأیید می‌کنند.

بررسی نتایج حاصل از آزمون‌های خواص مکانیکی

خواص استحکام کششی، مدول کشسانی و خواص ضربه آمیزه PC/ABS در مقادیر متفاوت نانو خاک رس و TPP در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. مطابق شکل ۷، یک اثر تقویت‌کنندگی در ۲ درصد وزنی نانو خاک رس در خواص استحکام کششی آمیزه PC/ABS مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت نانو خاک رس از ۲ به ۶ درصد خواص استحکام کششی کاهش کمی از ۵۴/۸ به ۵۲/۶ MPa را نشان می‌دهد. خواص استحکام کششی نه تنها بستگی به خواص اجزای تشکیل‌دهنده دارد، بلکه متأثر از توزیع نانو خاک رس و چسبندگی بین سطحی بین نانو خاک رس و پلیمر نیز است.

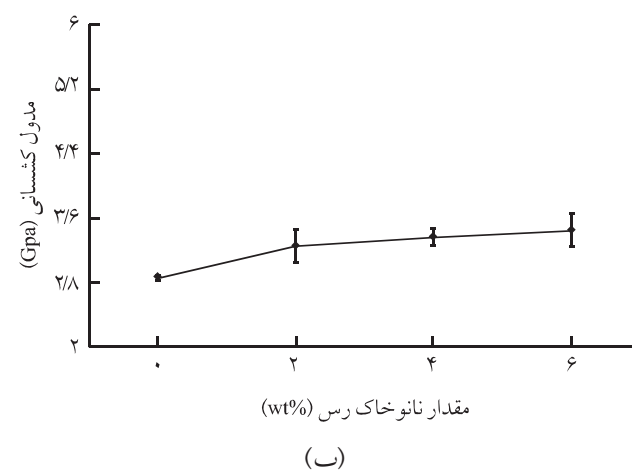
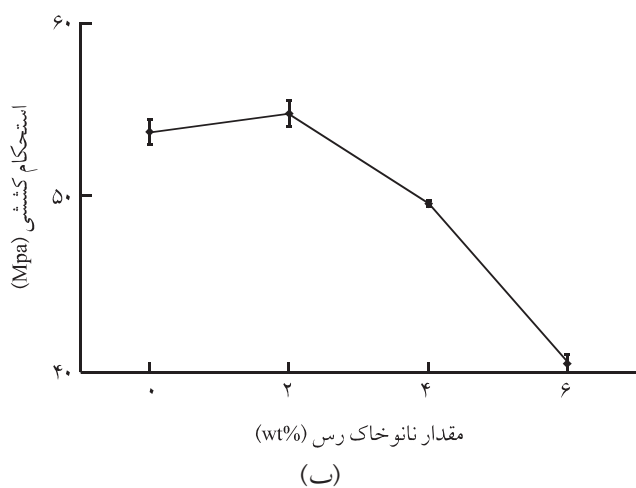
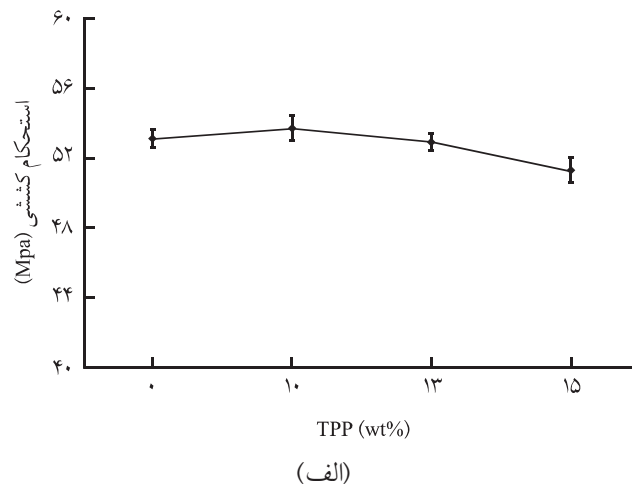
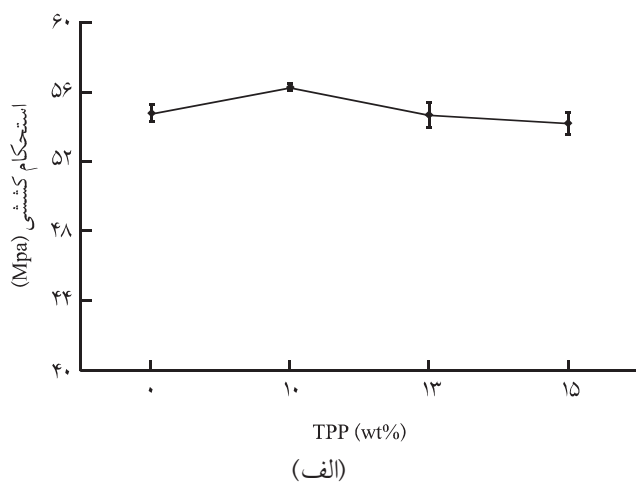
نانو خاک رس به عنوان یک افزودنی جامد (solid inclusion) منجر به افزایش مدول کشسانی PC/ABS می‌شود (شکل ۷ - ب). مدول کشسانی در نانوکامپوزیت‌ها اساساً بستگی به مدول اجزای سازنده دارد. هم‌چنین، بهبود خواص مدول نیز ناشی از جداسدن لایه‌های نانو خاک رس است. مدول PC/ABS+Nano با افزایش غلظت نانوذرات افزایش می‌یابد [۱۰].

روند تغییرات استحکام ضربه‌ای مشابه روند تغییرات خواص استحکام کششی است. در غلظت ۲٪ نانوذرات افزایش قابل توجهی (۲۵٪) در استحکام ضربه‌ای نسبت به PC/ABS مشاهده می‌شود، ولی با افزایش آن افت استحکام ضربه‌ای مشاهده می‌شود. در این ارتباط باید گفت، ذرات نانو خاک رس در غلظت‌های زیاد تمایل به انباشتگی دارند و این انباشته‌ها به راحتی می‌توانند منجر به ایجاد شکاف اطراف خود شده و در نهایت شکست و افت خواص ضربه را موجب شوند [۱۱].

با افزایش غلظت TPP از ۱۰ تا ۱۵ درصد خواص استحکام کششی و مدول افت کمی را به ترتیب از ۵۳/۷ به ۵۱/۵ MPa و ۲/۸۶ به ۲/۶۹ GPa نشان می‌دهند. از آن جا که ترکیبات بازدارنده اشتعال اغلب در غلظت‌های زیاد نقش خود را ایفا کرده و غلظت زیاد باعث افت چشم‌گیر خواص مکانیکی از قبیل استحکام کششی، فشاری، سختی و چقرمگی می‌شوند. خواص ضربه نیز به دلایلی که شرح داده شد، با افزایش غلظت TPP کاهش می‌یابد.

خواص مکانیکی آمیزه‌های هیبریدی (نانو خاک رس + TPP) PC/ABS در شکل‌های ۹ تا ۱۱ نشان داده شده است.

مطابق شکل ۹ - الف و ب، با افزایش غلظت TPP و نانو خاک رس

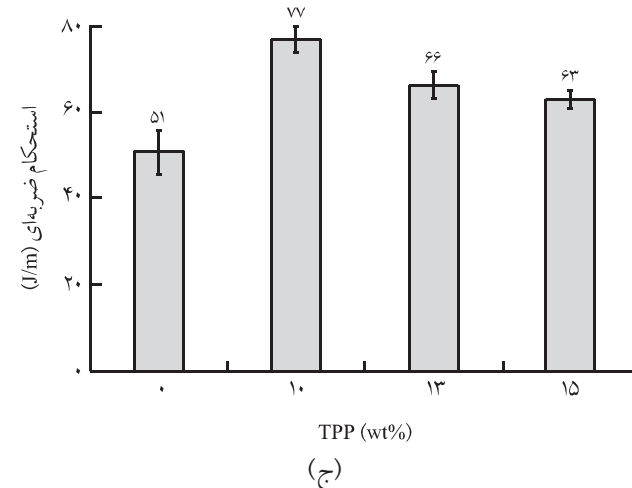


شکل ۹ - تغییرات استحکام کششی: (الف) آمیزه PC/ABS+2% nano (الف) نسبت به درصد TPP و (ب) آمیزه PC/ABS+10% TPP نسبت به درصد نانو خاک رس.

کاهش یافته و مطابق شکل ۱۰ - ب با افزایش غلظت نانو خاک رس این خاصیت افزایش می‌یابد.

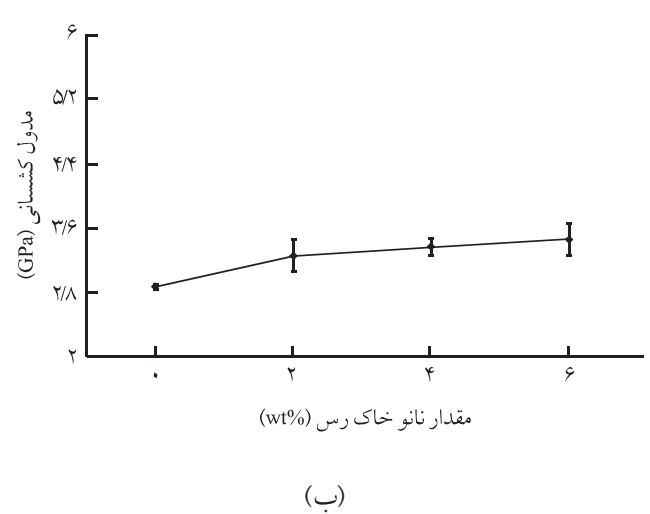
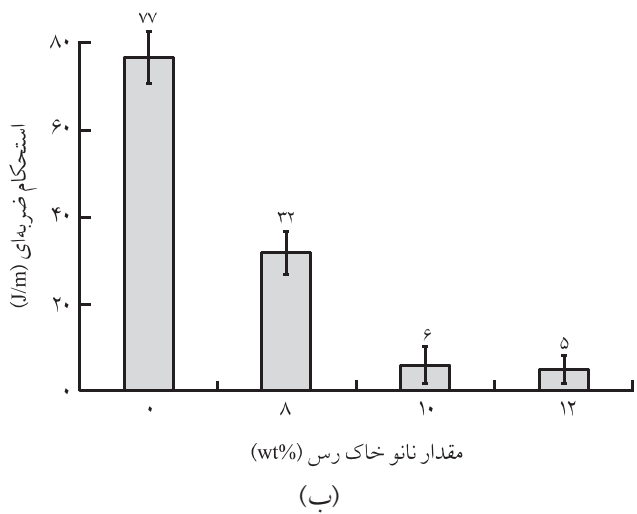
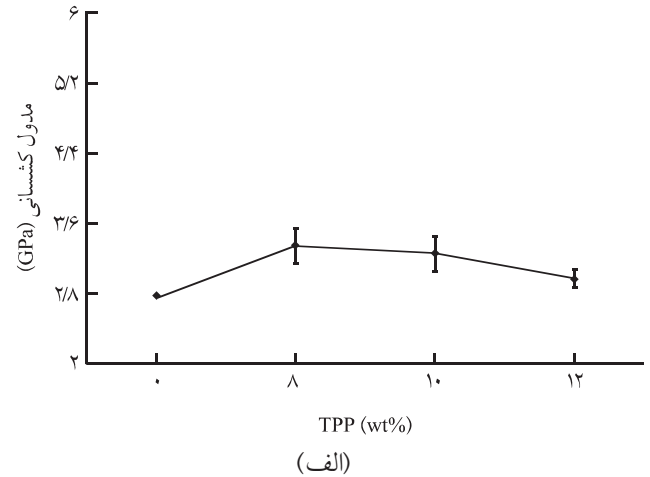
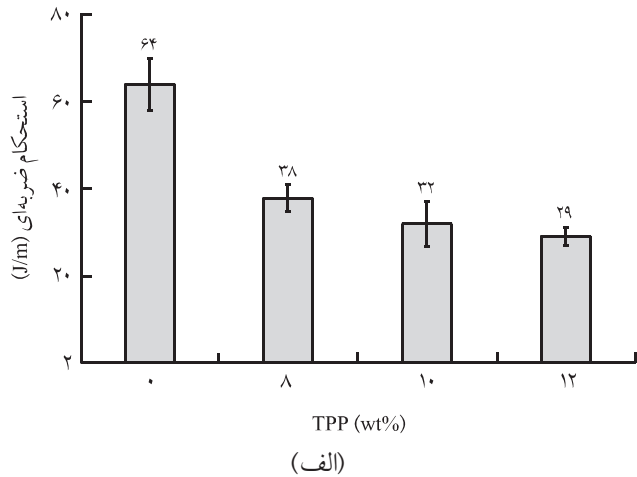
لازم به ذکر است، اثر تقویت‌کنندگی هیبرید نانو خاک رس + TPP در فرمول‌بندی که دارای ۱۰٪ TPP و ۶٪ نانو خاک رس است، خود را نشان می‌دهد. البته باید گفت، تمام آمیزه‌هایی که دارای این هیبرید هستند، از خواص بهینه مدول برخوردارند.

در شکل ۱۱ - الف و ب مشاهده می‌شود، با توجه به این که TPP و نانورس هر دو نقش پرکننده را ایفا می‌کنند، موجب افت خواص ضربه خواهند شد. به عبارت دیگر، آمیزه‌هایی که دارای هیبرید TPP و نانو خاک رس هستند، از خواص خوب ضربه‌ای برخوردار نیستند.



شکل ۸ - تغییرات: (الف) استحکام کششی، (ب) مدول کشسانی و (ج) استحکام ضربه‌ای نسبت به درصد TPP در آمیزه‌های PC/ABS+TPP.

نشان داده و بیشترین خواص استحکام کششی را موجب می‌شود. مطابق شکل ۱۰ - الف، با افزایش غلظت TPP خاصیت مدول کشسانی



شکل ۱۱ - تغییرات استحکام ضربه‌ای: (الف) آمیزه PC/ABS+2% nano (الف) نسبت به نسبت به TPP و (ب) آمیزه PC/ABS+10% TPP نسبت به درصد نانو خاک رس.

شکل ۱۰ - تغییرات مدول کشسانی: (الف) آمیزه PC/ABS+2% nano (الف) نسبت به نسبت به TPP و (ب) آمیزه PC/ABS+10% TPP نسبت به درصد نانو خاک رس.

ضمن این که در شدت تابش 50 kW/m^2 است. ضمن این که در شدت تابش 50 kW/m^2 زمان افروزش در نمونه خالص 46 s و برای نمونه های هیبریدی که کمتر از سایر آمیزه ها هستند، به طور متوسط 28 s است. نتایج آزمون LOI و UL94 نیز نتایج آزمون گرماسنجی مخروطی را تأیید می کنند و نشان می دهند، نمونه های هیبریدی بهترین نتایج را ارائه می دهند. نتایج حاصل از آزمون های خواص مکانیکی نشان می دهند، در نمونه های حاوی نانو خاک رس با افزایش غلظت نانوذرات خواص استحکام کششی و ضربه افت کرده و خاصیت مدول آمیزه افزایش می یابد. در نمونه های حاوی TPP با افزایش غلظت TPP، افت در خواص مکانیکی مشاهده می شود. در نمونه های هیبریدی بیشترین مقادیر در

نتیجه گیری

با توجه به مطالعات و آزمایش های انجام شده، رفتار آمیزه PC/ABS خالص با آمیزه های PC/ABS همراه با بازدارنده های اشتعال با یک دیگر مقایسه شدند. نتایج حاکی از آن است که در آزمون گرماسنجی مخروطی تفاوت خاصی از نظر کل گرمای آزاد شده و گرمای سوختن مؤثر بین آمیزه ها وجود ندارد. ولی، سرعت رهایش گرما برای آمیزه خالص به طور قابل توجهی بیشتر و برای آمیزه های هیبریدی در کمترین مقدار مشاهده می شود. به طوری که این شاخص در نمونه خالص 1032 kW/m^2 و برای نمونه های هیبریدی به طور میانگین

است که رابطه هم افزایی خواص بین ترکیبات بازدارنده اشتعال متداول و بازدارنده اشتعال نوین وجود دارد و هر دو در کنار هم نقایص اشاره شده در این بررسی را محدود می کنند.

خواص استحکام کششی و مدول نسبت به سایر آمیزه ها مشاهده می شود. ولی، در خواص استحکام ضربه ای افت چشم گیری حاصل شده که نتیجه خاصیت پیرکنندگی این دو افزودنی است. به طور کلی، نتایج حاصل از آزمون های احتراق و خواص مکانیکی دال بر این نکته

مراجع

1. Kao H., Chen W., and Kuo W., Nonhalogen Flame Retardant Polycarbonate Composition, *US Pat. 4,692,488*, 2004.
2. Zhang Sh., Horrocks A., Holl R., and Kandola B.K., Flammability, Degradation and Structural Characterization of Fibre-Forming Polypropylene Containing Nanoclay-Flame Retardant Combinations, *J. Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 719-725, 2006.
3. Dong Y. and Bhattacharyya D., Effect of Clay Type, Clay/Compatibiliser Content and Matrix Viscosity on the Mechanical Properties of PP/Organoclay Nanocomposites, *Composite, Part A*, **39**, 1177-1191, 2008.
4. Wang Sh., Hu Y., and Zong R., Preparation and Characterization of Flame Retardant ABS/Montmorillonite Nanocomposite, *Appl. Clay Sci.*, **25**, 49-55, 2004.
5. Innes J. and Innes A., Flame Retardant for Polycarbonate-New and Classical Solutions, *Plast. Add. Compound*, 2006.
6. Bakhtiari S. and Akbari L., An Experimental Investigation on Fire Behavior of Expanded Polystyrene, *J. Polym. Sci. Technol.*, **20**, 235-245, 2007.
7. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J., and Dubois Ph., New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamental to Nanocomposites, *J. Mater. Sci. Eng.*, **63**, 100-125, 2009.
8. Yu D. and Bhattacharyya D., Effect of Clay Type, Clay/Compatibiliser Content and Matrix Viscosity on the Mechanical Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites, *J. Compos., Part A*, **39**, 1177-1191, 2008
9. Morgan A.B. and Wilkie C.A., *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, John Wiley and Sons, Pennsylvania, 2007.
10. Murashko E., Levchik G., Levchik S., Bright D., and Dashevsky S., Fire-Retardant Action of Resorcinol Bis(diphenyl phosphate) in PC-ABS Blend., *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1863-1872, 1999.
11. Jacobus J.F., *Metal Catalysed Intumescence of Polyhydroxyl Compounds*, PhD Thesis, University of Pretoria, 2003.