

Ammonium Polyphosphate and Organically-Modified Montmorillonite Synergistic Effect on Flame-Retardant and Foaming Properties of High Density Polyethylene/Walnut Shell Powder Biocomposite

Ebrahim Bahreyni¹, Mansure Farid², Mohammad Ali Fakhari^{3*}, and
Mohamad Farid⁴

1. Department of Chemical Engineering, Isfahan University, Postal Code: 8174673441, Isfahan, Iran
2. Chemical Engineering Group, Persian Gulf University, Postal Code: 7516913817, Boushehr, Iran
3. Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Postal Code: 7371113119, Marvdasht, Iran
4. Abadan Faculty of Petroleum (Shahid Tondgouyan), Petroleum University of Technology, P.O. Box: 63187143314, Abadan, Iran

Received: 14 December 2016, accepted: 19 July 2017

ABSTRACT

Synergistic effects of organic montmorillonite (OMMT) and ammonium polyphosphate (APP) on flame retardant enhancement of high density polyethylene/walnut shell powder (HDPE/WSP) biocomposites were investigated using limiting oxygen index (LOI), thermogravimetric analysis (TGA) and cone calorimetry test. The LOI data showed that OMMT had a synergistic flame retardant effect with APP and the LOI value reached 28% for the samples containing 9 phr OMMT and 15 phr APP. The TGA and cone calorimeter data demonstrated that the incorporation of OMMT and APP greatly enhanced the thermal stability of HDPE/WSP/OMMT/APP system. Based on the results of thermogravimetric analysis all samples decomposed in two steps. The addition of OMMT and APP also catalyzed the first stage of decomposition, and produced more char residual. The second decomposition stage occurred at higher temperature. This increase in temperature could be attributed to the presence of OMMT and APP which produced a charred layer and prevented the heat and mass transfer from melting polymer to the surface, leading to improved fire resistance of the composite. The addition of OMMT and APP and subsequent formation of charred layer reduced the HRR and MLR values. Microcellular HDPE/WSP biocomposite foams were prepared with a batch foaming apparatus using nitrogen as blowing agent. In the microcellular biocomposites, the relative density and cell size both were a strong function of the APP and OMMT contents and processing conditions. With increasing the APP content, the cell size increased and the relative density fell first and then increased. The addition of OMMT resulted in smaller cell size and higher relative density. The relative density decreased with increasing the saturation temperature and pressure.

Keywords:

foam,
biocomposite,
walnut shell,
high density polyethylene,
flame retardant

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mohamad.fakhari@miau.ac.ir

Please cite this article using:

Bahreyni E., Farid M., Fakhari M.A., and Farid M., Ammonium Polyphosphate and Organically-Modified Montmorillonite Synergistic Effect on Flame-Retardant and Foaming Properties of High Density Polyethylene/Walnut Shell Powder Biocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 299-310, 2017.

اثر هم‌افزایی آمونیوم پلی‌فسفات و مونت‌موریلونیت آلی اصلاح‌شده بر خواص تأخیراندازی شعله و اسفنجی‌شدن زیست‌کامپوزیت پلی‌اتیلن پرچگالی-پودر پوست گردو

ابراهیم بحرینی^۱، منصوره فرید^۲، محمد علی فخاری^{۳*}، محمد فرید^۴

۱- اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۱۷۴۶۷۳۴۴۱

۲- بوشهر، دانشگاه خلیج فارس، دانشکده نفت، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۷۵۱۶۹۱۳۱۱۷

۳- مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۷۳۷۱۱۱۳۱۱۹

۴- آبادان، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت شهید تندگویان، صندوق پستی ۶۳۱۸۷۱۴۳۳۱۴

دریافت: ۱۳۹۵/۹/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۶/۴/۲۸

چکیده

اثر هم‌افزایی مونت‌موریلونیت آلی اصلاح‌شده (OMMT) و آمونیوم پلی‌فسفات (APP) بر بهبود پایداری گرمایی و تأخیراندازی شعله زیست‌کامپوزیت پلی‌اتیلن پرچگالی-پودر پوست گردو (HDPE/WSP) با استفاده از آزمون‌های شاخص حدی اکسیژن (LOI)، گرماوزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی مخروطی بررسی شد. داده‌های حاصل از آزمون شاخص حدی اکسیژن اثر هم‌افزایی OMMT را بر APP نشان می‌دهد، به طوری که در نمونه دارای ۹ phr از OMMT و ۱۵ phr از APP شاخص حدی اکسیژن به ۲۸٪ رسید. براساس نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی تجزیه تمام مواد در دو مرحله انجام شد. اضافه کردن APP و OMMT فرایند تجزیه در مرحله اول را تسریع کرده و زغال باقی‌مانده بیشتری تولید کرد. فرایند تجزیه مرحله دوم نیز در دمای بیشتری انجام شد. این افزایش دما را می‌توان ناشی از اثر OMMT و APP در ایجاد لایه‌ای از زغال دانست که مانع از انتقال گرما و جرم بین سطح و پلیمر مذاب شده و در نتیجه تأخیراندازی شعله زیست‌کامپوزیت افزایش می‌یابد. با اضافه شدن APP و OMMT و در پی آن تشکیل لایه زغال، HRR و MLR نیز کاهش یافت. اسفنج‌های میکروسلولی زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP به روش ناپیوسته و با استفاده از نیتروژن به‌عنوان عامل دمش تولید شدند. اندازه سلول‌ها و چگالی نسبی زیست‌کامپوزیت تابع قوی از محتوای APP و OMMT و شرایط عملیاتی بودند. با افزایش محتوای APP در زیست‌کامپوزیت، چگالی نسبی کاهش و سپس افزایش یافته و اندازه سلول‌ها افزایش یافت. با اضافه شدن OMMT اندازه سلول‌ها کاهش و چگالی نسبی افزایش پیدا کرد. با افزایش دما و فشار اشباع چگالی نسبی کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی

اسفنج،
زیست‌کامپوزیت،
پوست گردو،
پلی‌اتیلن پرچگالی،
تأخیرانداز شعله

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
mohamad.fakhari@miau.ac.ir

مقدمه

استفاده از الیاف طبیعی برای تقویت پلیمرها به دلیل هزینه کم و در عین حال قابلیت آن‌ها در بهبود خواص مکانیکی در طول دهه‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. هر چند محدودیت‌هایی در این زمینه وجود دارد که از آن جمله می‌توان ناسازگاری الیاف طبیعی با ماتریس پلیمر آب‌گریز، مقاومت کم آن‌ها در برابر رطوبت و تمایل الیاف به تشکیل توده در خلال فرایند را نام برد [۱]. در طول سالیان گذشته، مطالعات متعددی در ایران روی مواد پایه زیستی مانند پوسته کلزا، گندم، بادام و تفاله نیشکر برای استفاده به‌عنوان تقویت‌کننده در پلیمرها انجام شده است [۲].

سالانه به‌طور متوسط ۲/۲ میلیون تن گردو در جهان تولید می‌شود که ایران با تولید سالانه ۱۵۰۰۰۰ تن مقام سوم را در تولید این محصول دارد [۳]. با توجه به اینکه پوست گردو ۶۷٪ وزن آن را تشکیل می‌دهد، سالانه ۱/۵ میلیون تن پوسته گردو به‌عنوان دورریز تولید می‌شود [۲]. استفاده از این پوسته‌های دورریز از یک طرف باعث درآمد مضاعف کشاورزان شده و از طرف دیگر مشکلات مربوط به دفع پسماند آن‌ها را کاهش می‌دهد.

پلی‌اتیلن پرچگالی پلیمری آب‌گریز با وزن مولکولی زیاد است. به دلیل بلورینگی زیاد، این پلیمر نسبت به پلی‌اتیلن کم‌چگالی سخت‌تر است و مقاومت به ضربه بسیار خوبی دارد [۴]. این پلی‌اتیلن به‌طور گسترده در صنایع سیم و کابل استفاده می‌شود. به همین دلیل، بهبود پایداری گرمایی و تأخیراندازی شعله برای آن از اهمیت بسیاری برخوردار است.

زیست‌کامپوزیت‌ها نسبت به پلیمرهای خالص نواقصی مانند چگالی زیاد، شکل‌پذیری و مقاومت به ضربه کم دارند. اسفنجی کردن زیست‌کامپوزیت‌ها به‌عنوان راهی برای بهبود این خواص مدنظر است. کسر انبساط حجمی زیاد، ساختار سلولی مناسب و تأخیراندازی شعله زیاد شرط‌های اساسی برای گسترش استفاده از اسفنج‌های پلیمری است [۵]. از معایب زیست‌کامپوزیت‌ها و اسفنج‌های حاصل از آن‌ها اشتعال‌پذیری زیاد است که برای کاهش آن از تأخیراندازهای شعله متورم‌شونده (IFR) استفاده می‌شود. این تأخیراندازها به محض گرم‌شدن، لایه‌های اسفنجی زغال را روی سطح تشکیل می‌دهند و بدین روش پلیمر را در برابر شعله محافظت می‌کنند. در طول این فرایند لایه زغال به‌عنوان مانعی فیزیکی عمل کرده که انتقال جرم و گرما بین فازهای گاز و متراکم را کند می‌کند [۶،۷]. آمونیم پلی‌فسفات نوعی زنجیر فسفات با وزن مولکولی زیاد است که به‌عنوان تأخیرانداز شعله متورم‌شونده استفاده شده است. Li و He [۸] خواص تأخیراندازی شعله و تجزیه گرمایی پلی‌اتیلن کم‌چگالی خطی - پودر چوب

(LLDPE/WF) را بررسی کردند. آن‌ها از آمونیم پلی‌فسفات (APP) و مخلوطی از APP، ملامین فسفات (MP) یا پنتا‌تری‌تول (PER) به‌عنوان کندسوزکننده استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، برای کامپوزیت LLDPE/WF کندسوزکننده مؤثری است.

Bai و همکاران [۹] زیست‌کامپوزیت پلی‌پروپیلن-پودر چوب (PP/WF) را در مجاورت APP و تری‌آزین را به‌عنوان تأخیرانداز شعله متورم‌شونده و گرافیت انبساط‌پذیر (EG) بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، پایداری گرمایی PP/WF با وجود این مواد به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد.

تأخیراندازهای شعله متورم‌شونده با وجود بازده کندسوزکنندگی و پایداری گرمایی کم نسبت به تأخیراندازهای هالوژن‌دار، در طول فرایند سوختن دود و گازهای سمی کمتری تولید می‌کنند [۱۰،۱۱]. برای افزایش بازده کندسوزکنندگی در برابر آتش از مواد متعددی مانند زئولیت [۱۲،۱۳] و ترکیبات فلزی تجاری [۱۴-۱۶] به‌عنوان عامل هم‌افزا استفاده می‌شود. همچنین، بعضی از نانوذرات مانند هیدروکسید دولایه (LDH) [۱۷-۲۰]، مونت‌موریلونیت (MMT) [۲۱-۲۴] نانولوله کربن چنددیواره (MWNT) یا تک‌دیواره (SWNT) [۲۵-۲۷] نیز به‌عنوان عامل هم‌افزا در پلیمرها استفاده شده‌اند. Xia و همکاران [۲۸] اثر هم‌افزایی OMMT با APP و PER را در ترکیب با ABS بررسی کردند.

نتایج آن‌ها نشان داد، مونت‌موریلونیت آل‌اصلاح‌شده (OMMT) با APP و PER هم‌افزایی دارد و شاخص حدی اکسیژن با وجود این مواد به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. Chen و همکاران [۲۹] پایداری گرمایی پلی‌پروپیلن را در ترکیب با OMMT و دی‌کابروم‌دی‌فیل اتان-آنتیموان تری‌اکسید (DBDPE/Sb₂O₃) بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، DBDPE/Sb₂O₃ و OMMT هم‌افزایی داشته و باعث بهبود پایداری گرمایی پلی‌پروپیلن می‌شوند.

در پژوهش حاضر، اشتعال‌پذیری و قابلیت اسفنجی شدن پلی‌اتیلن پرچگالی-پودر پوست گردو به‌عنوان زیست‌کامپوزیتی که کمتر مطالعه قرار گرفته و ارتقای این خواص با استفاده از APP به‌عنوان تأخیرانداز شعله متورم‌شونده و OMMT به‌عنوان عامل هم‌افزایی مورد توجه قرار گرفت.

در این راستا، ابتدا خواص اشتعال‌پذیری زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP با استفاده از آزمون‌های شاخص حدی اکسیژن، گرماسنجی مخروطی و گرماوزن‌سنجی بررسی و در نهایت اثر اضافه‌شدن APP و OMMT و نیز شرایط عملیاتی بر ساختار اسفنج‌های حاصل از این زیست‌کامپوزیت ارزیابی شد.

تجربیه

مواد

از پلی اتیلن پرچگالی (HDPE) با نام تجاری HD 5620 EA محصول پتروشیمی شازند اراک، با شاخص جریان مذاب ۲۰ g/10min (در دمای ۱۹۰°C و بار ۵ kg) و چگالی ویژه ۰/۳۹۵۶ g/cm³ استفاده شد. پلی اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید (MAPE) از شرکت کیمیا جاوید سپاهان تهیه شد که درصد مالئیک انیدرید پیوندخورده آن ۱٪ وزنی بود. نانوذرات سیلیکاتی استفاده شده مونت‌موریلونیت آلی اصلاح‌شده (OMMT) با نام تجاری کلویزیت 15A (Cloisite15®A) ساخت شرکت Southernclay آمریکا بود. از آمونیوم پلی فسفات با نام تجاری EXOLIT AP 760 و اندازه ذرات ۲۵ μm محصول شرکت Clariant آلمان استفاده شد. پوست گردوی مصرفی از منابع محلی در اصفهان تهیه شد.

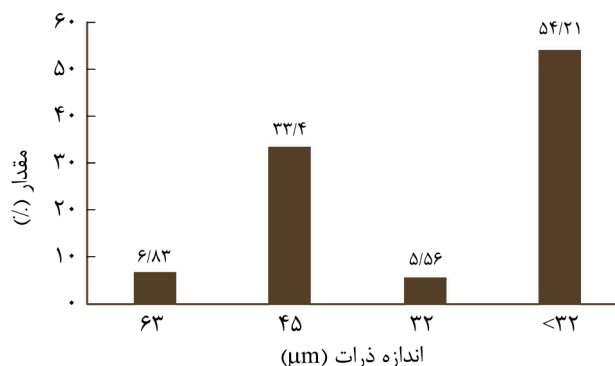
دستگاه‌ها

دستگاه HC-2 ساخت شرکت Jiangning Analysis Instrument چین برای اندازه‌گیری شاخص حدی اکسیژن، گراموزن‌سنج (TGA) ساخت شرکت Polymer Laboratories و میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مدل EM3200 ساخت شرکت KYKY به کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه پودر پوست گردو

ابتدا، پوست گردو کاملاً شسته شد تا ناخالصی‌های آن برطرف شود. سپس، با استفاده از آسیاب Thomas-Wiley به آرد تبدیل شد. توزیع اندازه ذرات پودر پوست گردو با آزمون غربالی مشخص شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. سپس، این پودر در گرم‌خانه آزمایشگاهی در دمای ۱۰۲°C به مدت ۲۴ h نگهداری شد تا رطوبت موجود در ذرات به‌طور کامل خارج شود.



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات پودر پوسته گردو.

تهیه زیست‌کامپوزیت

برای تهیه زیست‌کامپوزیت‌ها ابتدا مخلوط WSP، HDPE، MAPE و OMMT به نسبت تعیین شده در جدول ۱ به اکسترودر دوپیچی همسوگرد وارد شدند. نیم‌رخ دمایی اکسترودر به ترتیب روی ۱۶۵، ۱۷۰، ۱۷۵ و ۱۸۰°C و سرعت چرخش آن ۵۰ rpm تنظیم شد. در ادامه گرانول‌های تهیه شده به‌وسیله خردکن آزمایشگاهی پودر شدند. این پودرها در قالبی با اندازه ۱۰×۱۰ cm² و ضخامت ۱ mm قرار گرفتند و زیر پرس هیدرولیک گرم ۵ تنی در دمای ۱۴۵°C، فشار ۲۷۰ kg/cm² و زمان ۱۰ min پرس شده و در نهایت زیر فشار تا دمای محیط سرد شدند.

شاخص حدی اکسیژن (LOI)

شاخص حدی اکسیژن، حداقل مقدار اکسیژن مورد نیاز برای سوختن نمونه به مدت ۳ min در دمای محیط است. برای نگهداری شعله احتراق تعریف شده و با استاندارد ASTM D2863 اندازه‌گیری می‌شود [۳۰]. نمونه با شاخص حدی اکسیژن بیشتر اشتعال‌پذیری کمتری دارد. شاخص حدی اکسیژن با دستگاه HC-2 اندازه‌گیری شد. از نمونه‌ها با ابعاد ۳×۵×۱۵ mm³ استفاده شد. شاخص عددی از قابلیت اشتعال‌پذیری پلیمر است و از معادله (۱) اندازه‌گیری می‌شود:

$$(1) \quad LOI (\%) = 100 \times (\text{حجم اکسیژن} + \text{حجم نیتروژن}) / \text{حجم اکسیژن}$$

نتایج آزمون شاخص حدی اکسیژن به‌طور میانگین از مقادیر پنج آزمون انجام شده گزارش شده است.

جدول ۱- ترکیب‌بندی زیست‌کامپوزیت‌های مختلف HDPE/WSP.

نمونه	HDPE (%)	WSP (%)	APP (phr)	O-MMT (phr)	MAPE (%)
الف	۱۰۰	۳۵	۰	۰	۵
ب	۶۰	۳۵	۵	۰	۵
پ	۶۰	۳۵	۱۵	۰	۵
ت	۶۰	۳۵	۲۵	۰	۵
ث	۶۰	۳۵	۳۵	۰	۵
ج	۶۰	۳۵	۱۵	۳	۵
چ	۶۰	۳۵	۱۵	۶	۵
ح	۶۰	۳۵	۱۵	۹	۵

گرم‌اوزن‌سنجی

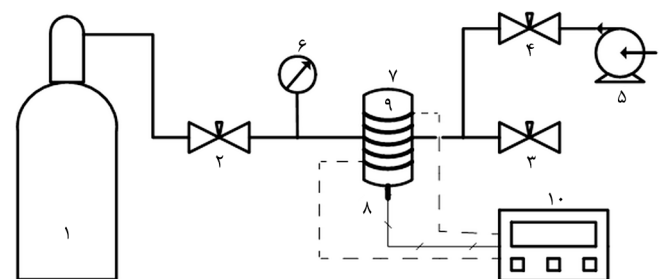
تجزیه گرم‌اوزن‌سنجی (TGA) نمونه‌ها برای اندازه‌گیری تغییرات وزن به‌عنوان تابعی از دما با دستگاه TGA اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها با وزن 7 ± 2 mg در صفحه‌های پلاتینی با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و جو نیتروژن با سرعت 50 mL/min از دمای 25°C تا 700°C بررسی شدند.

گرم‌اسنجی مخروطی

گرم‌اسنجی مخروطی مطابق استاندارد ISO 5660 انجام شد. نمونه‌ها با ابعاد $3 \times 10 \times 10$ mm³ به مدت متوسط 10 min به شکل افقی در معرض شار گرمایی 250 kW/m² قرار گرفتند. پارامترهای متعددی مانند زمان اشتعال (TTI بر حسب ثانیه)، متوسط و بیشینه گرمای آزاد شده (avHRR و pkHRR بر حسب kW/m²) و متوسط سرعت کاهش جرم (avMLR) از این آزمون به دست می‌آیند.

اسفنجی کردن نمونه‌ها

آزمون‌های اسفنجی کردن به روش ناپیوسته یک‌مرحله‌ای و با دستگاه آزمایشگاهی انجام شد که طراحی و ساخته شد. شکل ۲ نمایی از این دستگاه را نشان می‌دهد. این دستگاه شامل محفظه پرفشار، سیلندر ذخیره گاز فشار زیاد، فشارسنج، سامانه کنترل دما، شیرهای سوزنی فشار زیاد ورودی و خروجی گاز، شیر ورودی آب و پمپ آب است. محفظه از جنس فولاد زنگ‌نزن 316 ، حجم داخلی آن $31/4$ cm³ و ضخامت جداره آن $1/5$ cm است. سیلندر فشار زیاد به‌طور مستقیم و بدون تقویت‌کننده فشار، ظرفیت تأمین گاز تا فشار 200 bar را در داخل محفظه دارد. فشارسنج، ساخت شرکت VIKA قابلیت اندازه‌گیری فشار نسبی تا 300 bar را دارد. دما با کنترل‌کننده نوع PID که قابلیت تنظیم پارامترهای کنترل‌کننده را دارد، با دقت $\pm 0/1$ تنظیم شد. حسگر دمای 100 PT در پایین محفظه و در



شکل ۲- نمایی از سامانه استفاده شده برای اسفنجی کردن نمونه: (۱) سیلندر فشار زیاد، (۲) و (۳) شیرهای سوزنی فشار زیاد ورودی و خروجی گاز، (۴) شیر ورودی آب، (۵) پمپ آب، (۶) فشارسنج، (۷) محفظه فشار زیاد، (۸) حسگر دما، (۹) گرم‌کن و (۱۰) کنترل‌کننده PID.

فاصله 3 mm سطح داخلی آن تعبیه شد. از گرم‌کن 500 W برای گرم کردن محفظه استفاده شد. یک شیر سوزنی فشار زیاد برای کنترل دقیق فشار و مقدار گاز ورودی به محفظه و یک شیر سوزنی فشار زیاد برای تخلیه سریع فشار به کار گرفته شد. یک شیر نیز برای ورود آب به منظور خنک کردن نمونه اسفنج شده استفاده شد.

برای انجام آزمون، ابتدا محفظه گرم شد تا دمای آن در نقطه مدنظر ثابت شود. سپس، برش کوچکی از ورقه پلیمری با ابعاد 5×5 mm² داخل محفظه قرار داده شد و به کمک شیر سوزنی فشار زیاد، گاز به محفظه وارد و فشار آن در مقدار مدنظر ثابت شد. پس از طی زمان معین برای حصول اطمینان از انحلال گاز در پلیمر، شیر تخلیه فشار به سرعت باز و گاز به مدت 2 s تخلیه شد. بلافاصله پس از تخلیه گاز، شیر خروجی به محیط بسته شده و شیری که به پمپ آب وصل است، باز شد تا بدین وسیله آب به نمونه برسد و آن را خنک و جامد کند. این کار باعث جلوگیری از مچاله شدن سلول‌ها می‌شود [۳۱].

میکروسکوپی الکترون پویشی

میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) برای عکس‌برداری از نمونه‌ها به کار گرفته شد. نمونه‌ها درون نیتروژن مایع سرد شده و سطح آن‌ها شکسته شد تا بدین ترتیب سطحی تمیز و صدمه ندیده برای عکس‌برداری فراهم شود. نمونه‌های شکسته شده پیش از عکس‌برداری با روکش طلا پوشانده شدند. این کار باعث می‌شود، رسانایی الکتریکی آن‌ها افزایش یابد. از نرم‌افزار Image J نسخه $1/47$ برای تحلیل عکس‌ها استفاده شد.

مشخصه‌سازی اسفنج

چگالی اسفنج براساس استاندارد ASTM D792-00 و با وزن کردن اسفنج پلیمری در آب مقطر به کمک غوطه‌ورکننده اندازه‌گیری شد. چگالی پلیمر اسفنجی شده (ρ_f) از معادله (۲) محاسبه شد:

$$\rho_f = \rho_{\text{water}} \frac{a}{a + w - b} \quad (2)$$

در این معادله، a وزن ظاهری نمونه در جو و بدون غوطه‌ورکننده، b وزن ظاهری نمونه و غوطه‌ورکننده در شرایطی که به‌طور کامل در آب غوطه‌ور باشند و w وزن ظاهری غوطه‌ورکننده است که کاملاً در آب غوطه‌ور باشد. چگالی نسبی اسفنج به شکل کسر چگالی توده‌ای اسفنج به چگالی پلیمر اسفنج نشده تعریف می‌شود:

$$\frac{\rho_f}{\rho_p} = \rho \quad (3)$$

نتایج و بحث

شاخص حدی اکسیژن (LOI)

از شاخص حدی اکسیژن به عنوان معیار ساده و دقیقی برای اندازه گیری خواص تأخیراندازی شعله استفاده شد. در **جدول ۲** مقدار LOI مربوط به تمام نمونه ها آمده است. از داده های این جدول می توان نتیجه گرفت، زیست کامپوزیت HDPE/WSP با LOI برابر ۲۰ به راحتی اشتعال پذیر است. با اضافه شدن APP به زیست کامپوزیت HDPE/WSP به مقدار ۳۵ phr شاخص حدی اکسیژن به مقدار قابل توجهی افزایش یافت و به مقدار ۲۷ رسید. این را می توان به خاصیت کاتالیزوری APP در تسریع تشکیل زغال نسبت داد. همان طور که در **جدول ۲** دیده می شود. برای نمونه هایی که مقدار APP در آن ثابت است (۱۵ phr) با افزایش محتوای OMMT، LOI افزایش می یابد. مشاهده می شود، APP و OMMT در بهبود شاخص حدی اکسیژن هم افزایی دارند.

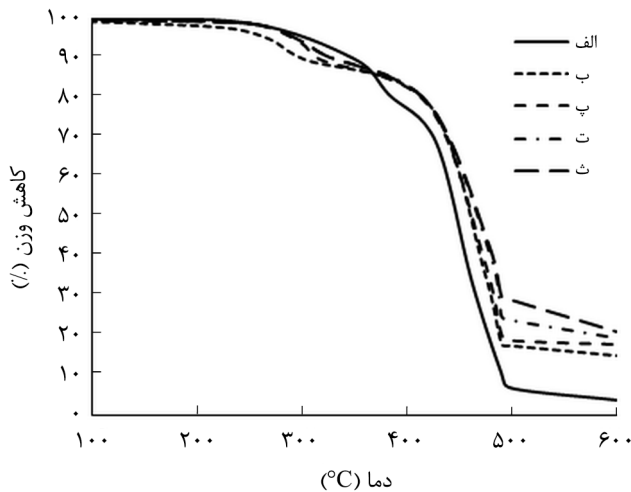
تجزیه گرماوزن سنجی (TGA)

نتایج آزمون گرماوزن سنجی در **شکل های ۳ و ۴** نشان داده شده است. تجزیه تمام مواد در دو مرحله انجام شد. داده های این دو مرحله در **جدول ۳** آمده است. اضافه شدن APP به WSP باعث تسریع در مرحله اول تجزیه شده است. به عنوان نمونه، دمای بیشترین مقدار کاهش وزن برای زیست کامپوزیت های دارای ۵ phr از APP (نمونه ب) نسبت به زیست کامپوزیت های فاقد APP (نمونه الف) 81°C کمتر است. این فاصله دمایی برای مرحله اول تجزیه نیز افزون بر تجزیه WSP شامل آزادسازی NH_3 و H_2O از APP است [۳۲]. برای تجزیه گرمایی زیست کامپوزیت HDPE/WSP، APP با WSP واکنش داده، ترکیبات فرار و لایه ای غنی از فسفر را تشکیل می دهد که می تواند ماتریس پلیمر را در برابر گرما محافظت کند. در ادامه، این لایه تجزیه می شود و زغال متراکمی را روی سطح مواد تشکیل می دهد تا سطح پلیمر را محافظت کند. این روند در پژوهش های متعددی که روی APP انجام شده گزارش شده است [۳۳، ۳۴].

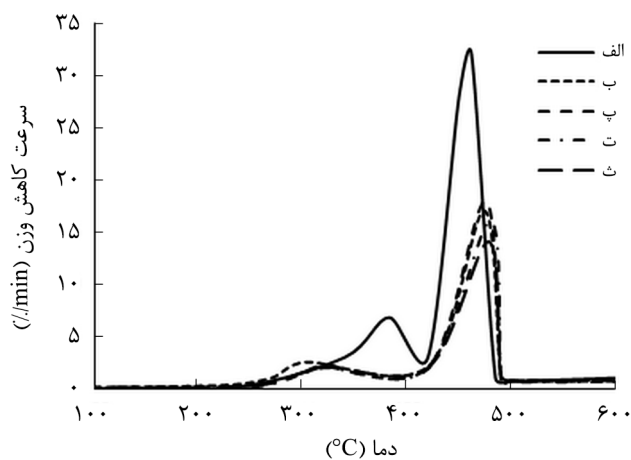
همان طور که در **شکل ۴** دیده می شود، اضافه کردن OMMT فرایند تجزیه را در مرحله اول تسریع کرده و زغال باقی مانده بیشتری

جدول ۲ - نتایج آزمون شاخص حدی اکسیژن برای نمونه های مختلف.

نمونه	الف	ب	پ	ت	ث	ج	چ	ح
LOI	۲۰/۵	۲۳/۶	۲۵/۶	۲۶/۵	۲۷	۲۶/۲	۲۷/۵	۲۸



(الف)



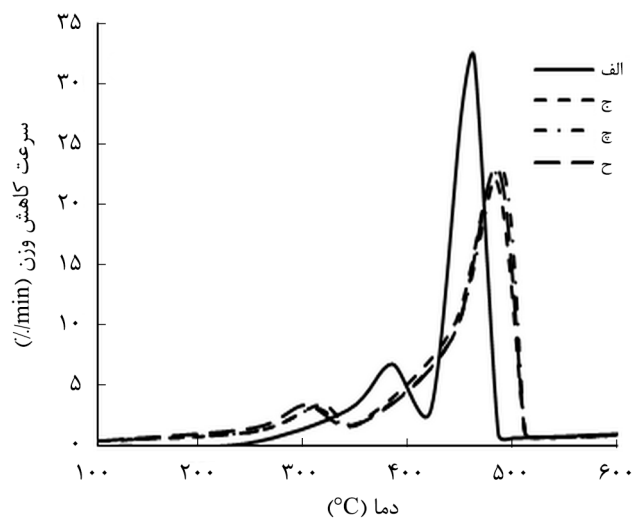
(ب)

شکل ۳ - دمانگاشت های زیست کامپوزیت های HDPE/WSP با مقادیر متفاوت APP: (الف) TGA و (ب) DTG.

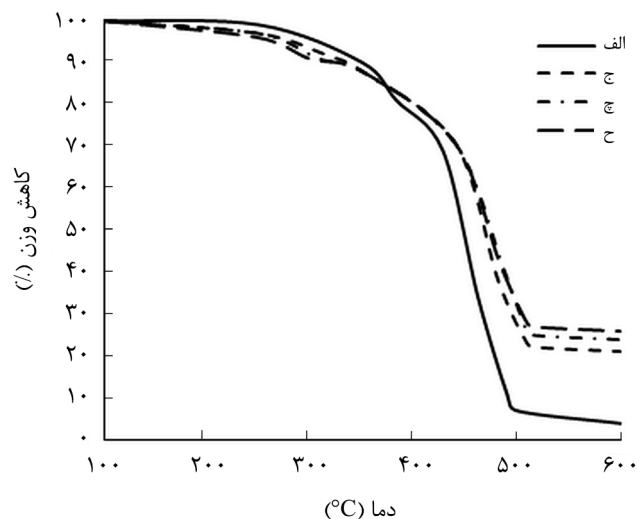
نیز تولید می کند. فرایند تجزیه مرحله دوم نیز در دمای بیشتری انجام شده است. این افزایش دما را می توان ناشی از اثر هم افزایی OMMT با APP دانست که با ایجاد لایه زغال مانع از انتقال گرما و جرم بین سطح و پلیمر مذاب شده و در نتیجه تأخیراندازی شعله زیست کامپوزیت افزایش می یابد.

گرماسنجی مخروطی

گرمای آزاد شده که طی آزمون گرماسنجی مخروطی اندازه گیری می شود، پارامتر مهمی در بیان شدت آتش است. ماده مقاوم در برابر شعله مقدار avHRR کمتری دارد. برای بیان شدت آتش استفاده می شود. تغییرات HRR به عنوان تابعی از زمان سوختن برای نمونه های مختلف الف، پ، ت و ح در **شکل ۵** مشاهده می شود.



(ب)



(الف)

شکل ۴- دمانگاشت‌های زیست‌کامپوزیت‌های HDPE/WSP با مقادیر متفاوت OMMT: (الف) TGA و (ب) DTG.

یافته و TTI افزایش یافته است. نمونه "ح" با محتوای OMMT و APP به ترتیب ۹ و ۱۵ phr نسبت به نمونه "ت" با ۲۵ phr از APP مقادیر HRR و MLR کمتری نشان می‌دهد.

نتایج نشان می‌دهد، تأخیراندازی شعله برای زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP با جایگزینی OMMT به جای APP مقداری افزایش می‌یابد. این را می‌توان به‌طور عمده ناشی از تمایل OMMT به جمع‌شدن روی سطح و در پی آن تشکیل لایه زغال دانست. این لایه زغال از انتقال گرما و محصولات تجزیه شده بین سطح و بدنه پلیمر جلوگیری می‌کند و بدین دلیل HRR و MLR را کاهش می‌دهند.

همان‌طور که دیده می‌شود، زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP (نمونه الف) خیلی سریع می‌سوزد. مقدار HRR برای این نمونه در بازه ۴۵ s تا ۸۰ s به شدت تغییر می‌کند، در حالی که این تغییرات برای نمونه‌های "پ" و "ت" با محتوای APP به ترتیب ۱۵ و ۲۵ phr کاهش یافته است. سوختن نمونه‌های "پ" و "ت" به ترتیب تا ۳۵۰ s و ۴۲۰ s ادامه پیدا می‌کند، در حالی که نمونه "الف" در ۲۵۰ s پایان می‌یابد.

جدول ۴ داده‌های TTI، HRR و MLR حاصل از آزمون گرماسنجی مخروطی را برای نمونه‌های الف، پ، ت و ح نشان می‌دهد. با اضافه‌شدن APP و OMMT مقادیر HRR و MLR کاهش

جدول ۳- نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی برای نمونه‌های مختلف.

نمونه	$T_{p1} (^{\circ}C)^*$	کاهش وزن مرحله اول (%)	$T_{p2} (^{\circ}C)^{**}$	کاهش وزن مرحله دوم (%)	زغال باقی‌مانده در $600^{\circ}C$ (%)
الف	۳۸۲/۷۴	۸۰/۸۹	۴۶۱/۴۲	۳۳/۷۲	۳/۸۸
ب	۳۰۱/۱۴	۸۹/۰۲	۴۷۳/۲۱	۳۵/۹۴	۱۶/۶۴
پ	۳۱۶/۸۳	۸۹/۹۳	۴۷۴/۳۹	۳۷/۱۱	۱۹/۰۸
ت	۳۲۱/۷۳	۹۰/۳۳	۴۷۹/۱۱	۳۸/۷۸	۲۲/۶۱
ث	۳۲۱/۷۳	۹۰/۵۶	۴۷۷/۹۳	۴۳/۰۷	۲۲/۶۱
ج	۳۱۳/۱۴	۹۰/۸۹	۴۸۲/۶۵	۳۷/۹۷	۲۱/۹۷
چ	۳۰۷/۲۵	۹۰/۳۹	۴۸۷/۵۹	۳۸/۷۷	۲۵/۱۵
ح	۲۹۷/۸۶	۹۰/۲۱	۴۸۳/۲۴	۴۰/۹۵	۲۷/۳۸

* و ** به ترتیب دمای مربوط به بیشترین سرعت کاهش وزن در مرحله‌های اول و دوم است.

زیست‌کامپوزیت OMMT جایگزین مقداری از APP می‌شود و آن را در حوزه معینی محدود می‌کند. بدین دلیل باعث کاهش سلول‌های نامنظم می‌شود.

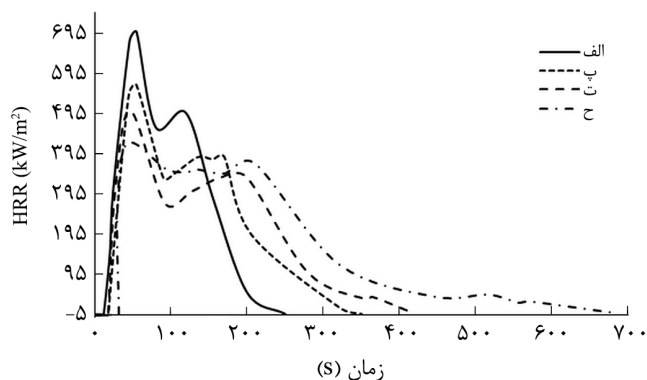
شکل‌های ۷ و ۸ اثر اضافه‌شدن APP و OMMT را بر چگالی نسبی زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، با افزایش محتوای پرکننده‌ها چگالی نسبی ابتدا مقداری کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، APP با تشکیل تجمع‌ها و ذرات به نسبت بزرگ‌تر باعث ایجاد سلول‌های با اندازه بزرگ‌تر و دیواره نازک‌تر شده که چگالی نسبی را کاهش می‌دهند. هر چند که افزودن مقدار زیادی از این پرکننده‌ها باعث ایجاد چسبندگی بین سطحی ضعیف بین پرکننده و ماتریس پلیمر می‌شود. این چسبندگی بین سطحی ضعیف به ایجاد کانال‌هایی منجر شده که گاز می‌تواند از این راه به سرعت از ماتریس پلیمر خارج شود. همچنین، افزودن پرکننده گرانروی زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP را افزایش داده که مانع از هسته‌زایی و رشد سلول‌ها شده و چگالی نسبی را افزایش می‌دهد.

اثر فشار اشباع

اثر فشار اشباع بر ساختار سلول‌های نهایی در دمای ثابت 140°C و زمان تخلیه فشار ۲ s در محدوده فشار ۴ MPa تا ۲۰ MPa بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، با افزایش فشار چگالی نسبی کاهش می‌یابد. با افزایش فشار، انحلال‌پذیری نیتروژن در پلی‌اتیلن پرچگالی افزایش می‌یابد [۳۶]. در نتیجه استحکام ذوب کم شده و پلیمر نرم‌تر می‌شود و تغییرشکل بیشتری می‌دهد. از طرف دیگر، در فشار اشباع کم سرعت تخلیه فشار و در نتیجه آن سطح ابراشباعی کاهش می‌یابد که باعث کاهش هسته‌زایی و رشد سلول‌ها می‌شود. بنابراین، فشار اشباع زیاد برای تشکیل اسفنج‌های با تعداد و اندازه سلولی بیشتر و چگالی و چگالی نسبی کمتر مناسب است [۳۷].

اثر دمای اشباع

اثر دمای اشباع بر ساختار اسفنج نهایی در فشار ثابت ۲۰ MPa در محدوده دمایی 125°C تا 145°C بررسی شد. در شکل ۸ مشاهده می‌شود، با افزایش دما چگالی نسبی کاهش می‌یابد. این رفتار در فرایند اسفنجی شدن پلیمرهای متعدد مشاهده شده است [۳۸، ۳۹]. اندازه سلول تابع عوامل متعددی مانند تعداد سلول‌های هسته‌زا، مقدار گاز حل شده، ضریب نفوذ و گرانروی ماتریس پلیمر است. طبق نظریه هسته‌زایی در دمای زیاد سد انرژی برای هسته‌زایی کاهش می‌یابد [۳۸]. تولید هسته مشکل می‌شود و در پی آن سلول‌های



شکل ۵- گرمای آزاد شده (HRR) برحسب زمان سوختن برای زیست‌کامپوزیت‌های مختلف HDPE/WSP.

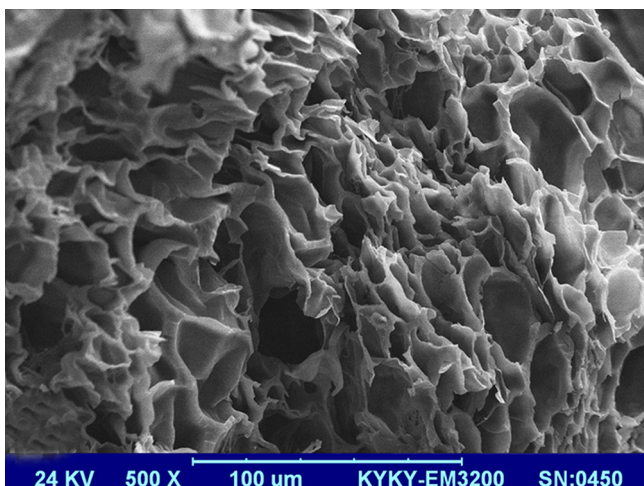
اسفنجی شدن نایبسته

اثر APP و OMMT

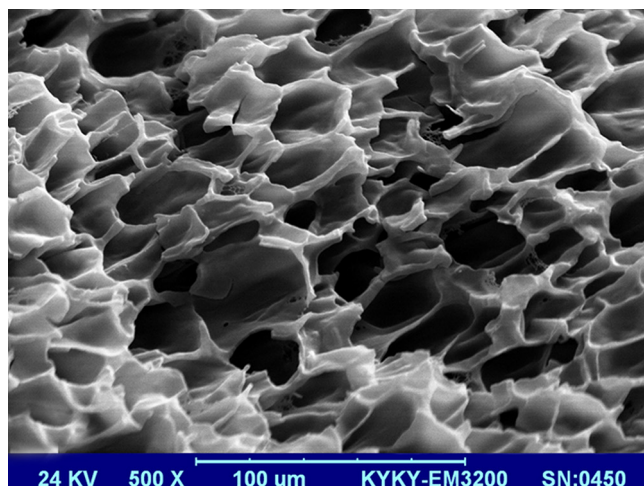
شکل ۶ تصاویر SEM را برای نمونه‌های زیست‌کامپوزیت دارای APP و نیز ترکیب APP و OMMT نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، شکل سلول‌های زیست‌کامپوزیت "الف" چندوجهی و بسته است. هیچ گونه مچاله‌شدگی و برخورد بین سلول‌ها مشاهده نمی‌شود. همان‌طور که در تصویر زیست‌کامپوزیت "ب" که دارای ۳۵ phr از APP است، مشاهده می‌شود، با اضافه‌شدن APP تعدادی از سلول‌ها بزرگ‌تر شده و نسبت به نوع بدون APP شکل بی‌قاعده‌ای دارد و سلول‌ها حالت کروی و یکنواخت ندارند. این را می‌توان به دلیل اثر اضافه‌شدن APP در افزایش گرانروی دانست که باعث می‌شود، ذرات APP به‌سختی در زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP پراکنده شوند [۳۵]. انباشته‌شدن APP و تشکیل توده باعث ایجاد سلول‌های نایکنواخت و غیرکروی می‌شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی زیست‌کامپوزیت "ج" نسبت به تصویر زیست‌کامپوزیت‌هایی که فقط دارای APP هستند، کاملاً متفاوت است. در این تصویر تعداد سلول‌های بزرگ کاهش یافته و سلول‌های کمتری مچاله شده یا با هم برخورد کرده‌اند، بنابراین ساختار یکنواخت‌تری دارند. در این

جدول ۴- نتایج آزمون گرماسنجی مخروطی برای زیست‌کامپوزیت‌های مختلف HDPE/WSP.

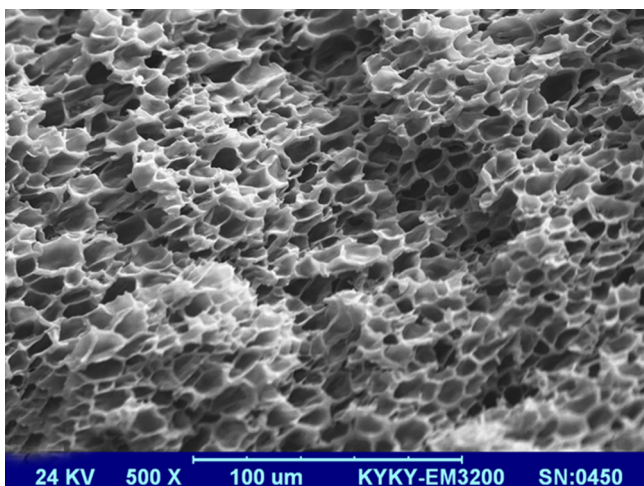
نمونه	الف	ب	ت	ح
TTI (s)	۱۱	۱۷	۱۷	۳۱
pkHRR (kW/m ²)	۶۹۹	۵۶۵	۵۰۲	۴۲۲
avHRR (kW/m ²)	۲۹۹	۲۱۳	۱۹۷	۱۵۴
pkMLR (g/s)	۰/۱۷۲	۰/۱۴۲	۰/۱۲۱	۰/۰۸



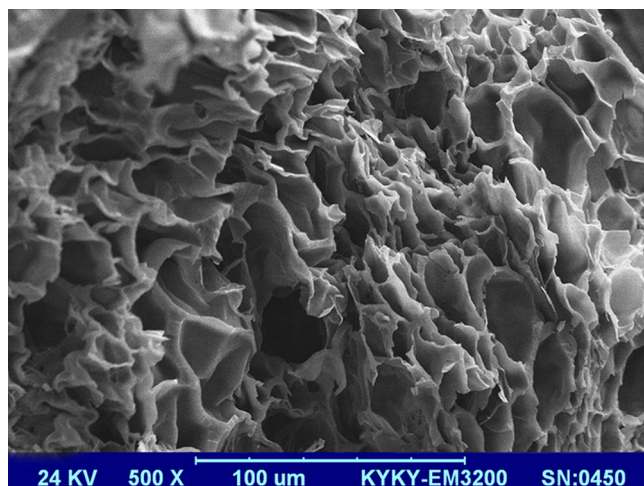
(ب)



(الف)



(د)

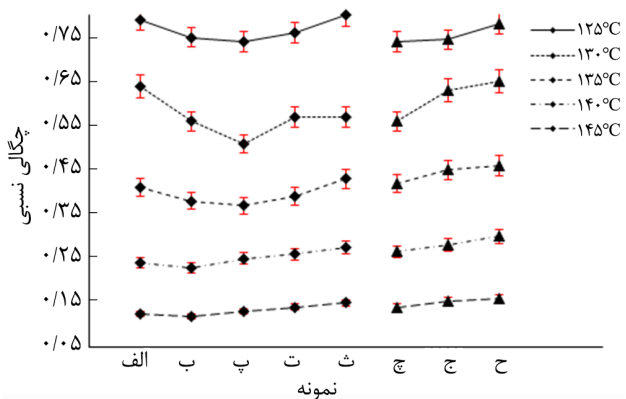


(ج)

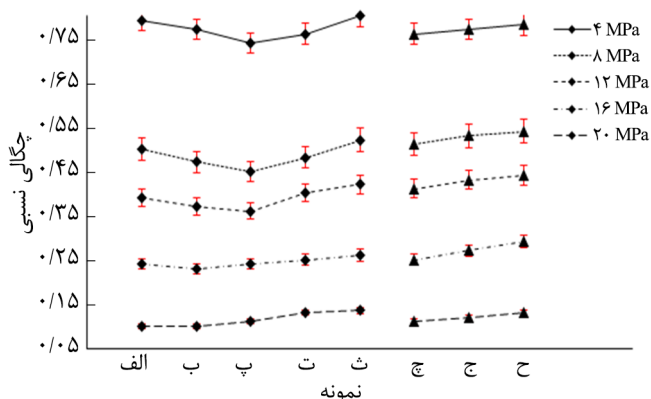
شکل ۶- تصاویر SEM نمونه‌های: (الف) بدون APP و OMMT، (ب) ۳۵ phr APP، (ج) ۱۵ phr APP و (د) ۹ phr OMMT.

می‌یابد). هم‌زمان انحلال‌پذیری نیتروژن در ماتریس پلیمر کاهش

کمتری در ساختار اسفنج نهایی دیده می‌شود (چگالی سلولی کاهش



شکل ۸- اثر دما بر چگالی نسبی زیست‌کامپوزیت‌های HDPE/WSP



شکل ۷- اثر فشار بر چگالی نسبی زیست‌کامپوزیت‌های HDPE/WSP

با کاهش دمای تجزیه گرمایی و افزایش تشکیل زغال خواص تأخیراندازی شعله را برای زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP به‌طور مؤثری افزایش می‌دهند. اسفنج‌های میکروسلولی زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP به روش ناپیوسته و با سیال دمنده نیتروژن تهیه شدند. در زیست‌کامپوزیت‌های میکروسلولی اندازه سلول‌ها و چگالی نسبی تابعی قوی از محتوای APP و OMMT است. با افزایش محتوای APP چگالی نسبی کاهش و سپس افزایش می‌یابد و اندازه سلول‌ها زیاد می‌شود. با افزودن OMMT اندازه سلولی کاهش و چگالی نسبی افزایش می‌یابد. افزایش دما و فشار اشباع موجب کاهش چگالی نسبی می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت، ساختار سلولی اسفنج حاصل از زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP تابع قوی از محتوای APP و OMMT و شرایط فرایند است.

مراجع

- Pérez E., Famá L., Pardo S. G., Abad M.J., and Bernal C., Tensile and Fracture Behaviour of PP/Wood Flour Composites, *Compos. Part B: Eng.*, **43**, 2795-2800, 2012.
- Pirayesh H., Khanjanzadeh H., and Salari A., Effect of Using Walnut/Almond Shells on the Physical, Mechanical Properties and Formaldehyde Emission of Particleboard, *Compos. Part B-Eng.*, **45**, 858-863, 2013.
- Pirayesh H., Khazaeian A., and Tabarsa T., The Potential for Using Walnut (*Juglans regia* L.) Shell as a Raw Material for Wood-Based Particleboard Manufacturing, *Compos. Part B: Eng.*, **43**, 3276-3280, 2012.
- Klyosov A.A., *Wood-Plastic Composites*, John Wiley and Sons, New York, 75-77, 2007.
- Wang J., Ren Q., Zheng W., and Zhai W., Improved Flame-Retardant Properties of Poly(lactic acid) Foams Using Starch as a Natural Charring Agent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 1422-1430, 2014.
- Camino G., Costa L., and Martinasso G., Intumescent Fire-Retardant Systems, *Polym. Degrad. Stab.*, **23**, 359-376, 1989.
- Horacek H. and Grabner R., Advantages of Flame Retardants Based on Nitrogen Compounds, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 205-215, 1996.
- Li B. and He J., Investigation of Mechanical Property, Flame Retardancy and Thermal Degradation of LLDPE-Wood-Fibre Composites, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 241-246, 2004.
- Bai G., Guo C., and Li L. Synergistic Effect of Intumescent Flame Retardant and Expandable Graphite on Mechanical and Flame-Retardant Properties of Wood Flour-Polypropylene Composites, *Constr. Build. Mater.*, **50**, 148-153, 2014.
- Camino G., Grassie N., and McNeill I.C., Influence of the Fire Retardant, Ammonium Polyphosphate, on the Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate), *J. Polym. Sci. A1*, **16**, 95-106, 1978.
- Li B., Sun C.Y., and Zhang X.C., An Investigation of Flammability of Intumescent Flame Retardant Polyethylene Containing Starch by Using Cone Calorimeter, *Chem. J. Chinese U.*, **20**, 146-149, 1999.
- Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Bréant P., and Tremillon J.M., 4A Zeolite Synergistic Agent in New Flame Retardant Intumescent Formulations of Polyethylenic Polymers-Study of the Effect of the Constituent Monomers, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 275-287, 1996.
- Li B. and Xu M., Effect of a Novel Charring-Foaming Agent on Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1380-1386, 2006.
- Lewin M. and Endo M., Catalysis of Intumescent Flame Retardancy of Polypropylene by Metallic Compounds, *Polym.*

نتیجه‌گیری

اثر APP و OMMT بر اشتعال‌پذیری و اسفنجی‌شدن زیست‌کامپوزیت HDPE/WSP بررسی شد. براساس داده‌های حاصل از آزمون شاخص حدی اکسیژن و گرماسنجی مخروطی، APP و OMMT

- Adv. Technol.*, **14**, 3-11, 2003.
15. Davies P.J., Horrocks A.R., and Alderson A., The Sensitisation of Thermal Decomposition of Ammonium Polyphosphate by Selected Metal Ions and Their Potential for Improved Cotton Fabric Flame Retardancy, *Polym. Degrad. Stab.*, **88**, 114-122, 2005.
 16. Chen X., Ding Y., and Tang T., Synergistic Effect of Nickel Formate on the Thermal and Flame-Retardant Properties of Polypropylene, *Polym. Int.*, **54**, 904-908, 2005.
 17. Costache M.C., Heidecker M.J., Manias E., Camino G., Frache A., Beyer G., and Wilkie C.A., The Influence of Carbon Nanotubes, Organically Modified Montmorillonites and Layered Double Hydroxides on the Thermal Degradation and Fire Retardancy of Polyethylene, Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer and polystyrene, *Polymer*, **48**, 6532-6545, 2007.
 18. Zammarano M., Bellayer S., Gilman J.W., Franceschi M., Beyer F.L., Harris R.H., and Meriani S., Delamination of organo-Modified Layered Double Hydroxides in Polyamide 6 by Melt Processing, *Polymer*, **47**, 652-662, 2006.
 19. Costantino U., Gallipoli A., Nocchetti M., Camino G., Bellucci F., and Frache A., New Nanocomposites Constituted of Polyethylene and Organically Modified ZnAl-Hydrotalcites, *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 586-590, 2005.
 20. Zhao C.X., Liu Y., Wang D.Y., Wang D.L., and Wang Y.Z., Synergistic Effect of Ammonium Polyphosphate and Layered Double Hydroxide on Flame Retardant Properties of Poly(vinyl alcohol), *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 1323-1331, 2008.
 21. Jang B.N. and Wilkie C.A., The thermal Degradation of Polystyrene Nanocomposite, *Polymer*, **46**, 2933-2942, 2005.
 22. Jang B.N. and Wilkie C.A., The Effect of Clay on the Thermal Degradation of Polyamide 6 in Polyamide 6/Clay Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 3264-3274, 2005.
 23. Costache M.C., Jiang D.D., and Wilkie C.A., Thermal Degradation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 6947-6958, 2005.
 24. Morgan A.B., Flame Retarded Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review of Commercial and Open Literature Systems, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 206-217, 2006.
 25. Beyer G., Filler Blend of Carbon Nanotubes and Organoclays with Improved Char as a New Flame Retardant System for Polymers and Cable Applications, *Fire Mater.*, **29**, 61-69, 2005.
 26. Moniruzzaman M. and Winey K.I., Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, **39**, 5194-5205, 2006.
 27. Kashiwagi T., Du F., Winey K.I., Groth K.M., Shields J.R., Bellayer S.P., and Douglas J.F., Flammability Properties of Polymer Nanocomposites with Single-Walled Carbon Nanotubes: Effects of Nanotube Dispersion and Concentration, *Polymer*, **46**, 471-481, 2005.
 28. Xia Y., Jian X.G., Li J.F., Wang X.H., and Xu Y.Y., Synergistic Effect of Montmorillonite and Intumescent Flame Retardant on Flame Retardance Enhancement of ABS, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **46**, 227-232, 2007.
 29. Chen X.S., Yu Z.Z., Liu W., and Zhang S., Synergistic Effect of Decabromodiphenyl Ethane and Montmorillonite on Flame Retardancy of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1520-1525, 2009.
 30. Fathizadeh M.A. and Beheshty M.H., A Comparative Study on the Thermal Resistance, Flammability and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester and Epoxy Resins, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 409-419, 2016.
 31. Yu C., Wang Y., Wu B., Xie Y., Yu C., Chen S., and Li W., Evaluating the Foamability of Polypropylene with Nitrogen as the Blowing Agent, *Polym. Test.*, **30**, 887-892, 2011.
 32. Statheropoulos M. and Kyriakou S.A., Quantitative Thermogravimetric-Mass Spectrometric Analysis for Monitoring the Effects of Fire Retardants on Cellulose Pyrolysis, *Anal. Chim. Acta*, **409**, 203-214, 2000.
 33. Meng X.Y., Ye L., Zhang X.G., Tang P.M., Tang J.H., Ji X., and Li Z.M., Effects of Expandable Graphite and Ammonium Polyphosphate on the Flame-Retardant and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 853-863, 2009.
 34. Schartel B., Braun U., Schwarz U., and Reinemann S., Fire Retardancy of Polypropylene/Flax Blends, *Polymer*, **44**, 6241-6250, 2003.
 35. Bras M.L., Bugajny M., Lefebvre J.M., and Bourbigot S., Use of Polyurethanes as Char-Forming Agents in Polypropylene Intumescent Formulations, *Polym. Int.*, **49**, 1115-1124, 2000.
 36. Sato Y., Fujiwara K., Takikawa T., Takishima S., and Masuoka H., Solubilities and Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide and Nitrogen in Polypropylene, High-density Polyethylene, and Polystyrene Under High Pressures and Temperatures, *Fluid Phase Equilib.*, **162**, 261-276, 1999.
 37. Xu Z.M., Jiang X.L., Liu T., Hu G.H., Zhao L., Zhu Z.N., and Yuan W.K., Foaming of Polypropylene with Supercritical

- Carbon Dioxide, *J. Supercrit. Fluids*, **41**, 299-310, 2007.
38. Goel S.K. and Beckman E.J., Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. I: Effect of Pressure and Temperature on Nucleation, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137-1147, 1994.
39. Arora K.A., Lesser A.J., and McCarthy T.J., Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*, **31**, 4614-4620, 1998.