

طراحی آمیزه های بازدارنده شعله برای پلاستیک ها

نام و نام خانوادگی زهرا یوسفی^{۱*}، سیدعلی معتضدی^۲،

۱- کارشناس بازرگانی، شرکت مهندسی مشاور راینه داران، تهران، ایران، (za.yousefi@rayeneh.com)

۲- مدیر بخش پلیمر و کامپاند، شرکت مهندسی مشاور راینه داران، تهران، ایران (motazedi@rayeneh.com)

چکیده

امروزه پلیمرها با توجه به خواص مناسب از جمله وزن کم، پایداری شیمیایی، خواص مکانیکی، مقاومت در برابر خوردگی و رفتارهای منحصر به فرد در صنایع خودروسازی، بسته بندی، منسوجات، زیست پزشکی و ... کاربرد گسترده ای دارند. با این حال، اشتعال پذیری نسبتاً بالای پلیمرها خطرات و مشکلاتی را برای صنایع و ایمنی افراد ایجاد کرده است به گونه‌ای که شاخص محدود کننده اکسیژن برای پلاستیک‌های رایج مانند پلی اتیلن (PE) و پلی پروپیلن (PP) تنها ۱۸٪-۱۷ است. بنابراین افزایش مقاومت در برابر شعله خصوصاً مقاومت در برابر انتشار شعله در کاربردهای صنعتی، عمرانی و تاسیسات ساختمانی از تغییرات ضروری است که باید در فرآیند آمیزه سازی پلیمرها به عنوان یک بهبود تعیین کننده در نظر گرفته شود. اخیراً استفاده از بازدارنده های شعله جهت افزایش ایمنی در برابر آتش سوزی و یا کاهش میزان انتشار گرما مورد توجه قرار گرفته است. در حال حاضر بازدارنده‌های شعله به دسته بندی کلی بازدارنده‌های هالوژن، معدنی، آلی و پلیمری تقسیم می‌شوند. همچنین بازدارنده‌های شعله براساس ماهیت خود به مکانیسم های گوناگون خاموش‌سازی نظیر خنثی سازی حرارت به صورت فیزیکی یا شیمیایی، خنثی سازی گازهای قابل اشتعال تولید شده در حین سوختن، کاهش سرعت سوختن از طریق ایجاد تاخیر در انتشار گازهای قابل اشتعال و ایجاد لایه ذغالی عایق جهت مانع نفوذ شعله به ماده تقسیم بندی می‌شوند. یکی از بزرگترین چالش‌های به وجود آمده پس از اضافه شدن این افزودنی‌ها به آمیزه های پلیمری، کاهش دیگر خواص آمیزه نظیر خواص مکانیکی، فرآیندپذیری و خواص الکتریکی آمیزه ی نهایی است. در این مقاله به معرفی و بررسی موثرترین بازدارنده‌های شعله که با کمترین میزان تغییرات، بیشترین و بالاترین بازدارندگی را ایجاد کنند پرداخته می‌شود.

واژه های کلیدی: مواد بازدارنده شعله، شاخص محدود کننده اکسیژن، مکانیسم های خاموش سازی، لایه ذغالی، خنثی سازی حرارت

۱- مقدمه

احتراق پلیمرها فرآیند پیچیده ای است که از چندین مرحله تشکیل شده است. در اثر قرار گرفتن یک ماتریس پلیمری در معرض حرارت، شروع به تجزیه به گازهای فرار و ذغال می‌کند که برخی از گازهای فرار با اکسیژن موجود در اتمسفر واکنش می‌دهند و موجب افزایش شدت احتراق می‌گردد. محصولات احتراق عبارت اند از: گرما و گازهای ایجاد شده از جمله مونواکسید کربن، دی اکسید کربن و دود. همچنین، اگر گرمای حاصل شده از سوخت پلیمرها به اندازه‌ای باشد که به طور پیوسته پیرولیز ادامه یابد، غلظت گازهای اشتعال پذیر افزایش یافته و موجب افزایش شدت آتش‌سوزی می‌گردد (Dominic et al., 2020). در اثر احتراق پلیمرها، گروه‌های هیدروپروکسیل تولید می‌گردد که سرعت تشکیل آن بستگی به نوع پیوندهای عناصر و گروه‌های شیمیایی با اتم‌های کربن دارد. در طی فرآیند احتراق پلیمرها، پلیمرهای حاوی گروه‌های هیدروپروکسیل به رادیکال‌های آزاد $\text{OH}\cdot$ و $\text{H}\cdot$ تجزیه می‌شوند. با توجه به تولید و کاربرد بالای پلیمرها در زندگی و صنعت، موضوع اشتعال پذیری آن از اهمیت بالایی برخوردار است که نیازمند به کارگرفتن استراتژی‌هایی می‌باشد که اشتعال پذیری آن را به حداقل برساند. به همین جهت، استفاده از بازدارنده‌های شعله در ترکیبات پلیمری، اشتعال پذیری آنها را کاهش می‌دهد (He et al., 2020).

¹ Polyethylene

² Polypropylene

۲- مکانیسم های عملکرد افزودنی های بازدارنده های شعله

در اثر قرارگیری پلیمرهای مختلف در معرض حرارت مکانیسم های مختلفی صورت می پذیرد. استفاده از بازدارنده های آتش با افزایش مقاومت پلیمر در برابر شعله مانع از گسترش شعله و تخریب پلیمر می شود. مداخله در فرآیند احتراق می تواند در فاز گاز یا فاز جامد چگال رخ دهد. افزودن بازدارنده های شعله نظیر ترکیبات هالوژن دار با آزاد کردن رادیکال های آزاد در فاز گاز اتفاق می افتد. در اثر ایجاد شدن گازهای خنثی، غلظت رادیکال های آزاد کاهش یافته و از واکنش های گرمازا جلوگیری کرده و سیستم را خنک می کند. همچنین در مکانیسم فاز جامد چگال، در اثر ایجاد پیوندهای دوگانه میان بازدارنده شعله با زنجیرهای جانبی پلیمر، ذغال تشکیل می گردد که به صورت یک مانع عایق از پلیمر محافظت می کند. (Jang & Lee, 2000).

۳- آزمون های سنجش بازدارندگی شعله

خاصیت اشتعال پذیری مواد به روش های مختلفی صورت می پذیرد. از آزمون های به تاخیر انداختن شعله جهت بررسی و ارزیابی جرقه زنی، انتشار آتش سوزی، انتشار گرما، چکه کردن مذاب، انتشار گازهای سمی و دود انجام می شود.

۱-۳- شاخص اکسیژن حدی^۳

این تست برای اولین بار در سال ۱۹۹۶ برای مشخص نمودن اشتعال پذیری نسبی مواد استفاده می شود. میزان LOI، حداقل غلظت اکسیژن در ترکیب گازهای اکسیژن و نیتروژن مشخص می گردد. نمونه های اشتعال پذیر دارای LOI کمتر از ۲۱٪ هستند در حالی که نمونه های مقاوم در برابر شعله دارای LOI بیش از ۲۱٪ می باشند. به گونه ای که در جدول ۱، دمای اشتعال و خود اشتعالی برای پلیمرهای مختلف به همراه LOI آن ها ذکر شده است. محاسبه میزان LOI مطابق رابطه ۱ می باشد (Sheet & Temperatures, 2011).

$$LOI = 100 \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]}$$

جدول ۱- مقدار LOI برای گروهی از پلیمرها

پلیمر	LOI
پلی اتیلن	۱۷.۴
پلی پروپیلن	۱۷.۴
پلی استایرن	۱۷.۶ - ۱۸.۳
پلی کربنات	۲۲.۵
PVC	۴۵ - ۴۹

³ Limiting Oxygen Index

۳-۲- آزمون سوختن عمودی

این آزمایش جهت بررسی و ارزیابی میزان اشتعال پذیری مواد پلاستیکی به کار گرفته می شود. همچنین این تست قابلیت اشتعال و گسترش مواد پلیمری را در معرض شعله کوچک اندازه گیری می کند. سه نوع از مهمترین دسته بندی ها به صورت زیر می باشد: (Sheet & Temperatures, 2011)

۱. موادی که در کمتر از ۱۰ ثانیه پس از اعمال شعله خاموش گردند دسته V0 نام دارند.
۲. اگر ماکزیمم زمان سوختن کمتر از ۵۰ ثانیه باشد V1 نام دارد.
۳. اگر قطرات چکیده شده سبب آتش گیری شود V2 در این دسته قرار میگیرد.

۴- معرفی افزودنی های بازدارنده شعله

ترکیبات مختلفی بعنوان تأخیراندار اشتعال در پلیمرها به کار میروند که از آن جمله عبارتند از: افزودنی های معدنی گرماگیر نظیر تری هیدرات آلومینیوم، هیدروکسید منیزیم و تالک، افزودنی های فسفری، نیتروژنی، ترکیبات مختلف هالوژنه و نانوذراتی همچون خاک رس. در این بین استفاده از ترکیبات هالوژن دار یکی از متداول ترین و رایج ترین بازدارنده ها برای پلیمرها و پلاستیک ها می باشد (Jang & Lee, 2000).

۴-۱ ترکیبات حاوی هالوژن

موثرترین کندسوزکننده های تجاری که در دسترس نیز می باشند ترکیبات حاوی هالوژن هستند. مکانیسم عملکرد آن ها با منقطع شدن پیوند کربن-هالوژن مرتبط است. که از لحاظ اثربخشی برای کاهش اشتعال پذیری به صورت ذیل درجه بندی می شوند: $I > Br > Cl > F$. در این دسته از بازدارنده ها از تجزیه ی پلیمر یا افزودنی حاوی برم یا کلر، انواع هالوژن های واکنش پذیر آزاد گردیده و موجب توقف واکنش یا کاهش دما می گردند. به طور کلی پلیمرهای کلردار در مقایسه با پلیمرهای برومین دار بازدارندگی کمتری در برابر اشتعال دارند، اما به علت قیمت پایین تر محبوب تر هستند (Dominic et al., 2020).

۴-۲ ترکیبات حاوی فسفر

علاوه بر ترکیبات هالوژن دار، بازدارنده های حاوی ترکیبات نیتروژن و فسفر عملکرد موثری را از خود نشان داده اند. همچنین، مشکلات زیست محیطی و محدود شدن استفاده از ترکیبات هالوژن موجب استفاده گسترده از ترکیبات فسفری شده است. استفاده از ترکیبات فسفر منجر به افزایش شاخص اکسیژن می گردد. این دسته از بازدارنده ها در دو فاز چگال و گاز موثر می باشند. با این حال افزودن فسفر درصد کریستالیزاسیون را کاهش داده که به دنبال آن موجب افت خواص می گردد (He et al., 2020).

۴-۳ ترکیبات حاوی نیتروژن

ترکیبات نیتروژن دار خاصیت ضدحریق کمتری دارند با این حال سمیت کمتر و سازگای بیشتری را نسبت به ترکیبات هالوژن دارند. از بازدارنده های نیتروژن دار تنها می توان برای تعداد محدودی از پلیمرها استفاده کرد. ملامین فسفات یکی از ترکیباتی است که می تواند به صورت افزودنی به کار رود به گونه ای که بر اثر گرما فسفریک اسید تشکیل شده به تشکیل ذغال کمک می کند. (Chen et al., 2004).

۴-۴ ترکیبات حاوی سیلیکون

ترکیبات سیلیکون یکی از مواردی است که به طور گسترده برای بازدارندگی شعله در پلیمرها استفاده می شود. تحقیقات نشان داده است که افزودن مقدار نسبتاً کمی از ترکیبات سیلیکون موجب افزایش خواص کندسوزکنندگی قابل توجهی می گردد. این دسته از ترکیبات که دوست دار محیط زیست نیز شناخته می شوند در مقایسه با سایر بازدارنده های شعله اثرات زیان آور کمتری را به همراه دارند. ترکیبات حاوی سیلیکون به کمک کاهش سرعت آزادسازی گرما، افزایش گرانبوی و شاخص اکسیژن در خواص کندسوزکنندگی تاثیرگذار می باشند (Jang & Lee, 2000).

۴-۵ هیدروکسیدهای معدنی

هیدروکسیدهای معدنی به دلیل قیمت مناسب، سمیت کم، خوردگی پایین و کاهش غلظت دود، بیش از ۵۰٪ از بازدارنده های شعله مصرفی در دنیا را تشکیل می دهند. در این میان آلومینیم هیدروکساید^۴ بیشترین مصرف را در کل دارد به گونه ای که در طیف وسیعی از مواد پلیمری قابل فرآیند در زیر دمای ۲۰۰°C کارایی دارد. با اینحال، لازم است تا ۵۰٪ وزنی یا بیشتر ATH به پلیمر افزوده شود تا مقاومت مناسبی حاصل گردد که این مقدار بالای بارگذاری موجب افت خواص مکانیکی و پایداری آمیزه ی پلیمری می گردد. از طرفی منیزیم هیدروکساید^۵ با توجه به پایداری حرارتی بالاتر (حدود ۳۴۰°C) می تواند در پلیمرهایی با دمای فرآیند بالاتر مانند پلی پروپیلن و بسیاری از الاستومرها مورد استفاده قرار گیرد. سطح افزودنی مورد نیاز به نوع پلیمر و به مکانیسم تخریب بستگی دارد (He et al., 2020).

جدول ۲- مزایا و معایب انواع مختلف بازدارنده های شعله

نوع افزودنی	مزایا	معایب
هیدروکسید فلزی	بدون انتشار گازهای سمی کاهش موثر چگالی دود غیر سمی ارزان قیمت	نیازمند دوز بالا کاهش خواص مکانیکی پلیمر محدودیت دمای تخریب حین فرآیند
هالوژن	استفاده متداول کارآمد در دوزهای پایین فرآیند پذیری مناسب	انتشار گازهای سمی پایداری کم در نور و گرما خاصیت خوردندگی
ترکیبات نیتروژن	بدون هالوژن نسبت مصرف کمتر از هیدروکسیدها	بازدهی محدود در فیلم های با ضخامت کم قیمت بالا
ترکیبات فسفر	نسبت مصرف پایین عملکرد مناسب در شار حرارتی بالا خواص مکانیکی عالی	تولید گاز مونوکسید کربن ایجاد اثرات محیطی
ترکیبات سیلیکون	سازگار با محیط زیست خاصیت ضد شره کردن فرآیند پذیری خوب	ترکیبات کمی از آن قابل استفاده در پلی پروپیلن است قیمت نسبتاً بالا

⁴ Aluminium trihydroxide

⁵ Magnesium hydroxide

۵- اصول طراحی آمیزه اخیرانداز شعله

جهت طراحی و دستیابی به عملکرد بهینه یک آمیزه پلیمری متشکل از بازدارنده شعله و پلیمر باید موارد زیر را در نظر گرفت.

۵-۱ استاندارد مرجع

اولین نکته مهم در طراحی آمیزه های پلیمری و تاخیرانداز شعله، استاندارد مرجع برای بررسی میزان تاخیراندازی آمیزه است. آزمون هایی نظیر سیم ملتهب، شعله سوزنی، UL94 و استانداردهای IEC برای سیم و کابل هر کدام الزامات و دسته بندی های خاص خود را داشته و بنابراین در طراحی آمیزه ابتدا باید نظر به الزامات استانداردهای مرجع داشت.

۵-۲ پلیمر پایه

باتوجه به این مسئله که در آمیزه مورد نظر از چه پلیمر یا پلیمرهایی به عنوان بستر اصلی استفاده می گردد تعیین کننده نوع و میزان تاخیراندازهای شعله مورد نیاز است. به طور کلی با کاهش LOI، نیاز به تاخیراندازهای شعله نیز بیشتر خواهد بود.

۵-۳ ابعاد محصول نهایی

برخلاف تصور عموم، ابعاد محصول و سطح موثر آن در عملکرد مقاومت در برابر شعله آن تاثیرگذار است. به این معنا که یک آمیزه مناسب می تواند برای یک محصول مناسب و برای دیگری نامناسب باشد.

۵-۴ فرآیند شکل دهی محصول

قبل از طراحی اجزا آمیزه، از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. زیرا نوع و شرایط دما، زمان و فشار فرایند بر تخریب ماده یا عدم شکل گیری محصول موثر بوده و هرگونه ضعف در فرایند شکل دهی منجر به افت خواص نهایی محصول می شود.

۵-۵ نوع و درصد دیگر اجزای آمیزه

وجود اجزای دیگر نظیر روغن ها، مواد معدنی و فوم که در فرایند اشتعال آمیزه موثر خواهد بود در نوع و درصد تاخیرانداز مورد نیاز نیز تاثیرگذار خواهد بود. به عنوان مثال، PVC که به خودی خود در برابر شعله مقاوم است ولی وجود نرم کننده هایی همچون DOP باعث کاهش این مقاومت گردیده. فلذا بسیاری از آمیزه های PVC نرم شده نیازمند استفاده از افزودنی های تاخیرانداز شعله هستند.

۵-۶ خواص فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی محصول نهایی

این خواص مورد نیاز برای محصول نهایی به طراح آمیزه حکم می کند که کدام یک از تاخیراندازها و به چه مقدار استفاده شوند.

۵-۷ نیاز به سایر افزودنی ها

نوع و درصد مصرف بازدارنده های شعله گاهی نیاز به افزودن برخی از اجزا به فرمول را ایجاد می کنند. موادی چون سازگارکننده ها، ضد شره کننده ها و یا تاخیراندازهای مکمل.

۵-۸ قیمت نهایی

مهندسی قیمت تمام شده آمیزه باتوجه به رعایت الزامات کیفیت محصول، رعایت الزامات فرایندپذیری یکی از اصول مهم در طراحی آمیزه پلیمری می باشد.

جدول ۳- افزودنیهای بازدارنده ی شعله مناسب برای پلیمرهای مختلف

پلیمر پایه	محصولات	گرید UL94	Flame Retardant Additives	در صد مصرف
PE	سیم و کابل		ATH, MDH	50-60
	داکت های برق	V1-V2	ATH, MDH, Nanoclay	30-40
	لوازم خانگی	V1-V2	Cl.	<10
PP	پوشش خازنهای صنعتی	V0	Br,Cl , MDH, Si , Anti dripp	<15
	لوازم خانگی	V1	Br,Cl , MDH, Si	<10
	قطعات اتومبیل	V2	Cl. MDH	<30
PS	GPPS, HIPS, EPS	V0	Si , Br	<3
PA	قطعات الکتریکی قطعات خودرو سیم و کابل	V0-V2	Melamines , Br. , Ph	<15
PC, ABS	قطعات الکتریکی و الکترونیکی	V0-V2	Br. Ph , MDH(ABS) , Si	<10

۶- نتیجه گیری

لزوم استفاده از بازدارنده های شعله در آمیزه های پلیمر به دلیل ذات قابل اشتعال بودن پلیمرها باعث شده است طراحان آمیزه های پلیمری در دنیا دایما در حال نوآوری و گسترش این نوع آمیزه ها با توجه به استاندارد های مرجع ، نوع پلیمر پایه ، ابعاد محصول نهایی ، دیگر اجزای آمیزه ، خواص فیزیکی و الکتریکی و...مورد نیاز محصول نهایی و قیمت نهایی آمیزه هستند. در این مقاله ضمن معرفی مکانیزیم های تاخیر اندازی شعله و دسته بندی افزودنیهای تاخیر اندازه شعله اصول طراحی آمیزه های بازدارنده ی شعله ی پلیمری بررسی شد.

۷- تقدیر و تشکر

در نهایت از همکاری صمیمانه دبیرخانه ی کنفرانس مستر بیچ و کامپاند ایران و مدیران شرکت مشاورین رایانه داران (واردکننده افزودنی های صنایع پلیمر و ارائه دهنده ی مشاوره های فنی و صنعتی) کمال قدردانی و تشکر را اعلام می دارد.

۸- مراجع

- [1] Dominic, O., Choo, G., & Barceló, D. (2020). Introduction of emerging halogenated flame retardants in the environment. In *Emerging Halogenated Flame Retardants in the Environment* (1st ed., Vol. 88). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2019.11.002>
- [2] He, W., Song, P., Yu, B., Fang, Z., & Wang, H. (2020). Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants. *Progress in Materials Science*, 100687. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>
- [3] Fan, Y., Thomas, W., Chalk, R., & Singamneni, S. (2020). Materials Today : Proceedings Flame retardant polymeric materials for additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*, xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.081>.
- [4] Jang, J., & Lee, E. (2000). Improvement of the flame retardancy of papersludge/polypropylene composite. *Polymer Testing*, 20(1), 7–13. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00072-0).
- [5] Sheet, P., & Temperatures, A. (2011). Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index) 1. 1–14. <https://doi.org/10.1520/D2863-12.1>.
- [6] Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., & Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 63(3), 100–125. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>
- [7] Tohka, A., & Zevenhoven, R. (2001). Processing wastes and waste-derived fuels containing brominated flame retardants. 1.
- [8] Barikani, M., Askari, F., Barikani, M., & Barmar, M. (2011). Effect of Fire Retardants in Improvement of Combustion Restriction and Thermal Decomposition of Polyurethane Foams: A Review. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24(1), 3–31.
- [9] Sain, M., Park, S. H., Suhara, F., & Law, S. (2004). Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 83(2), 363–367. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00280-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00280-5).
- [10] Yasemin, A., Doğan, M., & Bayramlı, E. (2009). The effect of red phosphorus on the fire properties of intumescent pine wood flour – LDPE composites Yasemin. *Finnish-Swedish Flame Days 2009*, August 2008, 4B. <https://doi.org/10.1002/fam>.
- [11] Chen, W. Y., Wang, Y. Z., & Chang, F. C. (2004). Thermal and flame retardation properties of melamine phosphate-modified epoxy resins. *Journal of Polymer Research*, 11(2), 109–117. <https://doi.org/10.1023/B:JPOL.0000031069.23622.bc>.
- [12] Balabanovich, A. I. (2003). The effect of ammonium polyphosphate on the combustion and thermal decomposition behavior of poly(butylene terephthalate). *Journal of Fire Sciences*, 21(4), 285–298. <https://doi.org/10.1177/0734904103021004003>.
- [13] Levchik, S. V., & Weil, E. D. (2005). Flame retardancy of thermoplastic polyester - A review of the recent literature. *Polymer International*, 54(1), 11–35. <https://doi.org/10.1002/pi.1663>.