

تأثیر شرایط محیطی بر روی خواص رزین های ضدشعله

حمیدرضا موحد^{۱*}، مصیب رضائی^۲، ویانا موحد^۳

۱- گروه مهندسی شیمی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد مجتمع دانشگاهی یادگار امام شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- مجتمع دانش بنیان، شرکت صنایع شیمیایی فرابیل جم، همدان، ایران

۳- کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده: رزین پلی استر غیر اشباع دارای کاربردهای زیادی در زمینه های مختلف است. از جمله این کاربردها در صنایع نفتی و گازی و مجتمع های پالایشگاهی و پتروشیمی و کارخانجات عظیم صنعتی مانند صنعت فولاد و سیمان، صنایع ریلی و هواپیمایی و دریایی، صنایع خودرویی و خودرو سازی می باشد. رزین های ضد شعله برای این نوع صنایع بسیار حیاتی و لازم می باشد تا از خسارت های ناخواسته جلوگیری به عمل آید. در این تحقیق شرایط محیطی بر روی دو نوع رزین ضدشعله و یک نوع رزین عادی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که رزین ضد شعله بر پایه ارتوفتالیک رفتار متفاوتی نسبت به دو نوع رزین دیگر دارد و در pH برابر با ۱۳ هیدرولیز این رزین سرعت صورت می گیرد و شاهد کاهش وزن رزین در این شرایط هستیم. در حالی که در بقیه pHها این رزین جذب آب همراه با افزایش وزن را دارد. سختی بدست آمده برای رزین های مورد بررسی در شرایط مختلف نشان داد که رزین های ضدشعله بعد از یک کاهش جزئی در سختی طی ۳ روز ابتدایی، به یک مقدار تقریباً ثابت سختی می رسند. در حالی که برای رزین بدون خاصیت ضد شعله شرایط به گونه ای بود که ابتدا کاهش، سپس یک دوره میزان سختی ثابت و در نهایت افزایش را نشان داد. تاثیر جذب آب بروی خواص ضد شعله نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که جذب آب بروی این خاصیت تأثیری نداشته است.

واژه های کلیدی: رزین پلی استر غیر اشباع، رزین ضد شعله، جذب آب، سختی، پی اچ

مقدمه

از این نوع رزین در سازه های نفتی و گازی و مجتمع های پالایشگاهی و پتروشیمی و کارخانجات عظیم صنعتی مانند صنعت فولاد و سیمان، صنایع ریلی و هواپیمایی و دریایی، صنایع خودرویی و خودرو سازی استفاده می شود [۲].

تخریب رزین های ترموست در طول فرآیند جذب آب می تواند از طریق فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی ایجاد شود. در مرحله اول، مولکول های آب به سطح، حفره ها و ترک های موجود در نمونه جذب می شود. پس از یک دوره جذب آب در ترک ها و حفره ها، آب جذب شده شروع به متورم کردن رزین می کند، در نتیجه حجم آزاد افزایش و دمای انتقال شیشه

با رشد روز افزون صنعت کامپوزیت و استفاده از آن در صنایع مختلف، انتظارات ویژه نیز از این صنعت بوجود آمد که از آن جمله مقاومت در برابر شعله و آتش بود. تولید کامپوزیت با شرایط مقاومت در برابر شعله و آتش با دو روش مصرف رزین مقاوم در برابر شعله و اضافه کردن موادی که این خاصیت را به رزین بدهند امکان پذیر می باشد. رزین مقاوم در برابر آتش تولید شرکت فرابیل مشابه داخلی ندارد و از نظر خواص با نوع خارجی مشابه است. قابل استفاده در صنعت کامپوزیت شامل ورق سازی، RTM و ... می باشد [۱].

بخش تجربی

رزین های مورد استفاده در این تحقیق از تولیدات شرکت صنایع شیمیایی فراپل جم می باشد. جهت پخت رزین Farapol O133 از کبات اکتوات ۱۰٪ در صد محلول در استایرن تولیدی فراپل جم به عنوان شتابدهنده و کاتالیست متیل اتیل کتون پراکسید برند شرکت Alpa ترکیه استفاده شد. برای پخت رزین Farapol V301 و Farapol V304 علاوه بر کبات اکتوات و کاتالیست متیل اتیل کتون پراکسید از دی متیل آنیلین ۱۰٪ (AKQUICK T100) محلول در استایرن نیز استفاده شد.

قالب های استاندارد بصورت دایره با قطر ۵۰ میلی متر و ضخامت ۳ میلی متر تهیه و پخت شد و در بازه های زمانی مورد نظر وزن شدند. با استفاده از فرمول زیر که بر اساس استاندارد ایزو ISO 62 2008: Plastics - Determination of water absorption تدوین شده است میزان تغییرات وزنی به عنوان جذب آب ثبت شد. پیگیری تغییرات وزنی در طی مدت ۱۴ روز بررسی و ثبت گردید.

$$\text{آب جذب درصد} = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$$

وزن اولیه نمونه = W1 = وزن = W2

ثانویه نمونه)

نتایج و بحث

میزان درصد جذب آب بر اساس نوع رزین در محیط خنثی

برای بررسی اثر نوع رزین، سه نوع رزین Farapol O133، Farapol V301 و Farapol V304 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج میزان جذب آب با قرارگیری نمونه ها در آب مقطر با pH برابر با ۷ طی ۲۴ ساعت و طی ۱۴ روز در شکل ۱ آورده شده است. نتایج نشان می دهد کمترین میزان جذب آب مربوط به رزین ضد شعله بر پایه ارتوفتالیک می باشد که به دلیل وجود مواد ضد شعله در ساختار آن این خاصیت بدست می آید. در رتبه بعد رزین ضد شعله بر پایه وینیل استر قرار گرفته است. سه مرحله در نمودارها وجود دارد. ۱- جذب آب در

کاهش می یابد، همچنین آب با پیوندهای هیدروژنی دوگانه می تواند به عنوان یک عامل فیزیکی پیوند عرضی عمل کند. واکنش هیدرولیز و اکسید شدن توسط گروه های هیدروکسیل و کربونیل در طول فرایند پیری با جذب آب انجام می شود [۳].

فرآیند تر شدن یک رزین پلی استر غیر اشباع با یک واکنش شیمیایی یا متورم شدن پلیمر همراه است. فرآیند پیری طولانی مدت در مجاورت رطوبت منجر به آسیب جبران ناپذیر به ساختار شبکه ی رزین مانند اکسیداسیون و رشد حفره های کوچک می شود و در نتیجه، خواص مکانیکی را به شدت تحت تأثیر قرار می دهد. برای درک بهتر پدیده جذب آب در پلیمرها، مهم است بدانید که آب جذب شده از نوع آب آزاد یا از نوع محدود تشکیل شده است. آب آزاد توسط مولکول های آبی است که قادر به حرکت مستقل از طریق شکاف ها و ترک ها هستند، در حالی که آب محدود شده مولکول های آبی است که از طریق پیوند به گروه های قطبی پلیمر جذب شده اند. تخریب ساختار انواع پلیمر می تواند تحت تاثیر شرایط محیطی از جمله pH محیط باشد. برای مثال هیدرولیز پلی استرها می تواند توسط اسید و باز کاتالیز شود [۴].

با توجه به نوع پلیمر مورد بررسی، میزان جذب آب و میزان تخریب و تاثیر پذیری آن می تواند متفاوت باشد. در این تحقیق از سه نوع رزین شامل رزین Farapol O133، Farapol V304 و رزین Farapol V301 که به ترتیب از نوع ضد شعله بر پایه ارتوفتالیک، ضد شعله بر پایه وینیل استر و وینیل استر بر پایه بیسفنل آ می باشد، استفاده شده است. بررسی های انجام شده شامل تحقیق تاثیر میزان جذب آب بر خاصیت ضد شعله بودن، تخریب رزین و میزان جذب آب، و سختی رزین می باشد که در ادامه با آنها پرداخته خواهد شد.

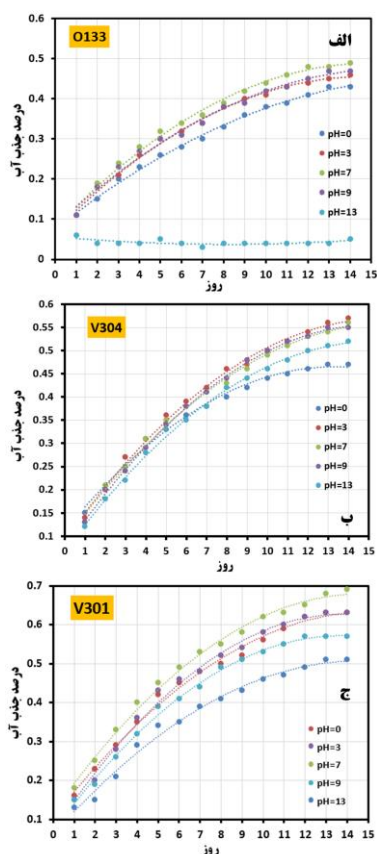
در محیط اسیدی، در هنگام قرارگیری نمونه ها در آب هر دو پدیده، جذب آب و دفع مواد تخریب شده به طور همزمان اتفاق می افتد. اما افزایش وزن نمونه می تواند به این معنی باشد که فرآیند جذب آب بردفع غالب است. با بررسی رفتار نمونه ها در pH برابر با ۱۳، مشخص شد با گذشت ۲۴ ساعت وزن نمونه ها کاهش می یابد یا ثابت می ماند. این رفتار نشان می دهد در این محیط فرآیند دفع مواد تخریب شده بر فرآیند جذب آب غالب می باشد.

مرحله اول و افزایش وزن ۲-افزایش وزن با کاهش شیب افزایش ۳- کاهش وزن نمونه. دلیل مرحله ۱ و ۲ مربوط به جذب مولکول آب باشد. دلیل مرحله ۳ مربوط به استخراج مولکول ها با وزن مولکولی کم و حتی استایرن از رزین می باشد. بیشترین میزان جذب آب طی ۱۴ روز مربوط به رزین وینیل استر می باشد.

تأثیر pH محیط بر روی درصد جذب آب نمونه رزین های مختلف

مختلف

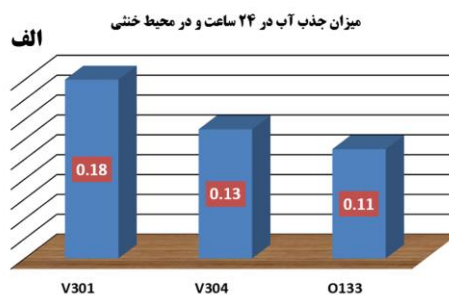
با توجه به استفاده از رزین های ضد شعله و همچنین رزین های وینیل استر در صنایع مختلف و قرارگیری در معرض pH مختلف، میزان جذب آب سه نمونه رزین در pH های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.



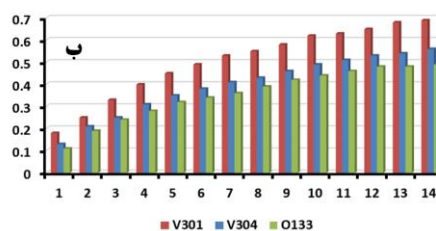
شکل ۲- میزان جذب آب در روز های مختلف و در pH های

متفاوت برای الف: O133، ب: V304، ج: V301

بررسی وزنی نمونه های رزین ضد شعله بر پایه وینیل استر و وینیل استر بر پایه بیسفنل آ در pH های مختلف نشان داد در pH های مختلف ۰، ۳، ۷، ۹ و ۱۳ با گذشت ۱۴ روز وزن های نمونه ها افزایش می یابد. برای رزین ضد شعله بر پایه وینیل استر تفاوت چندانی بین داده ها در pH های مختلف وجود ندارد و در محیط اسیدی و بازی قوی سرعت رسیدن به مرحله تعادل بین



جذب آب سه نمونه رزین بعد از ۱۴ روز و در محیط خنثی



شکل ۱- میزان جذب آب الف: در ۲۴ ساعت و ب: در ۱۴ روز

برای رزین های مختلف

نتایج بدست آمده در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود در رزین ضد شعله بر پایه ارتوفتالیک رفتار متفاوتی نسبت به دو نوع رزین دیگر دارد. بگونه ای که در محیط خنثی با pH برابر با ۷ با گذشت زمان ۲۴ ساعت وزن نمونه افزایش می یابد و میزان درصد جذب آب برابر با ۰/۱۱ درصد بدست آمد. در محیط اسیدی و بازی، با توجه به توجیه های آورده شده در بخش قبل، هیدرولیز شدن افزایش می یابد.

با قرار گرفتن در معرض آب، سختی بارکول نمونه ها طی روزهای ابتدایی کاهش می یابد. با توجه به نوع رزین روند در روزهای بعد متفاوت می باشد. برای رزین Farapol V301 در ابتدا سختی بارکول کم، سپس به یک مقدار ثابت رسید و در نهایت افزایش نشان داد. این تغییر روند را می توان اینگونه توجیه کرد که، در مراحل ابتدایی قرارگیری در معرض آب نمونه رزین آب جذب کرده و باعث تورم رزین در سطح و در نتیجه کاهش سختی شده است. در ادامه چون فرآیند جذب آب و دفع مولکول ها با جرم مولکولی کم به تعادل رسیده اند و در نتیجه میزان سختی به یک ثباتی خواهد رسید. اما در ادامه با توجه به اینکه فرآیند غالب فرآیند دفع مولکول های با وزن مولکولی سبک است و سطح تازه در دسترس می باشد، سختی افزایش می یابد.

برای رزین های Farapol O133 و Farapol V304 روند به گونه ای است که در روزهای ابتدایی سختی کاهش یافته ولی با ادامه روند قرارگیری در معرض آب، سختی ثابت می ماند که نشان از مقاومت این رزین ها در برابر شرایط محیطی است. لازم به ذکر است pH محیط تاثیر چندانی بر روی این روند ندارد.

تغییر میزان مقاومت در برابر شعله نمونه رزین با گذشت زمان

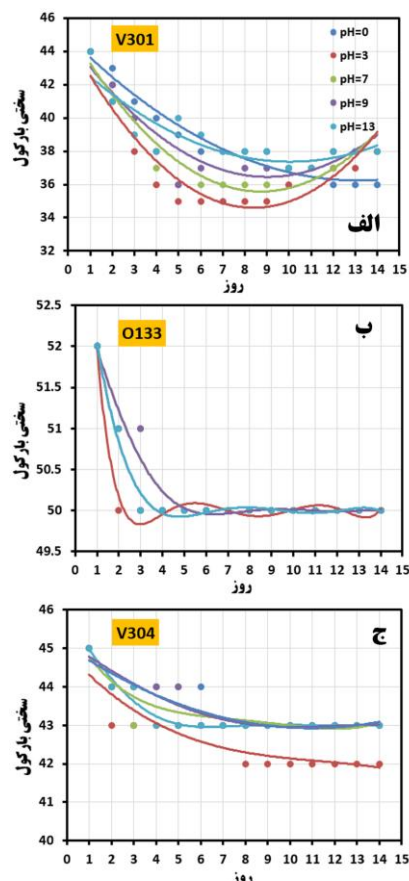
یکی از خواصی که می تواند تحت تاثیر شرایط محیطی قرار گیرد، خواص ضد شعله رزین ها می باشد.

در شکل های ۴ و ۵ نمونه ها در دو حالت قرار گرفته در معرض آب و حالت معمولی مورد بررسی قرار گرفت (برای نمونه تصاویر رزین V301 و O133 آورده شده است).

با توجه به این شکل ها رزین Farapol V301 که خواص ضد شعله نداشته، همچنان با در معرض شعله قرار گرفتن خواهد سوخت.

در مورد رزین های ضد شعله قرارگیری در معرض آب تاثیری بر خواص ضد شعله آن ها نداشته است.

جذب آب و تخریب ساختار رزین در این شرایط محیطی بیشتر از حالت خنثی و و اسیدی و بازی ضعیف می باشد.



شکل ۳- میزان جذب آب در روز های مختلف و در pH های متفاوت برای الف: V301، ب: O133، ج: V304

برای رزین وینیل استر بیشترین میزان جذب آب در محیط خنثی و پس از آن در محیط اسیدی می باشد. داده ها نشان می دهد که در محیط بازی، فرآیند جذب آب کمتر صورت می گیرد.

تغییر میزان سختی نمونه رزین با گذشت زمان و جذب آب در

محیط های مختلف

با توجه به اینکه با جذب آب احتمال تغییر خواص مکانیکی نمونه رزین های مورد بررسی وجود دارد، سختی نسبی بارکول نمونه های ساخته شده با هر سه نوع رزین مورد بررسی قرار گرفت. روش تست بر اساس استاندارد ASTM D 2538-13 می باشد. در شکل ۳ سختی بارکول نمونه ها بعد از قرارگیری در معرض آب به مدت ۱۴ روز آورده شده است.

سختی بدست آمده برای رزین های مورد بررسی در شرایط مختلف نشان داد که رزین های ضدشعله بعد از یک کاهش جزئی در سختی طی ۳ روز ابتدایی، به یک مقدار تقریباً ثابت سختی می رسند. در حالی که برای رزین Farapol V301 شرایط به گونه ای بود که ابتدا کاهش، سپس یک دوره میزان سختی ثابت و در نهایت افزایش را نشان داد.

تاثیر جذب آب بروی خواص ضد شعله نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که جذب آب بروی این خواص تاثیری نداشته است.



شکل ۴- بررسی تاثیر جذب آب بروی خواص ضد شعله رزین O133

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از شرکت محترم صنایع شیمیایی فراپل جم جهت تامین هزینه ها و امکانات جهت انجام این تحقیق کمال تشکر را دارند.

منابع

- [1] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *J. Mater. Chem. A*;17(22): 2283-300 (2007).
- [2] Hornsby PR. Fire retardant fillers for polymers. *Int. Mater. Rev.* 1;46(4):199-210 (2001).
- [3] Baschek G, Hartwig G, Zahradnik F. Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures. *Polymer*. 1;40(12):3433-41 (1999).
- [4] Enderby JA. Water absorption by polymers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 51*: 106-16 (1955).



شکل ۵- بررسی تاثیر جذب آب بروی خواص ضد شعله رزین V301

نتیجه گیری

شرایط محیطی میتواند بر روی پلیمرهای گرما سخت تاثیر بگذارد. این تاثیر برای رزین های دارای خواص ضد شعله می تواند متفاوت باشد. در این تحقیق تاثیر جذب آب و pH محیط بر روی انواع رزین های ضد شعله و غیره که تولیدی شرکت فراپل جم می باشد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که رزین ضد شعله بر پایه ارتوفتالیک رفتار متفاوتی نسبت به دو نوع رزین دیگر دارد و در pH برابر با ۱۳ هیدرولیز این رزین بسرعت صورت می گیرد و شاهد کاهش وزن رزین در این شرایط هستیم. در حالی که در بقیه pH ها این رزین جذب آب همراه با افزایش وزن را دارد.

The effect of environmental conditions on the properties of flame retardant resins

Hamid Reza Movahed^{a*}, Mosayeb Rezaei^b, Viyana Movahed^c

^a Department of Technical and Engineering, Islamic Azad University Yad e-gar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Tehran, Iran

^b Knowledge-based Department, Farapol Jam Chemical Industrial, Hamedan, Iran

^c Student Research Committee, Faculty of Pharmacy, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract:

Unsaturated polyester resin has many applications in various fields. Some of these application are oil and gas industries, refinery and petrochemical complexes, and huge industrial factories such as steel and cement industries, railway and navy industries, automobile industries and automobile manufacturing. Fire retardant resins are very vital and necessary for this type of industries to prevent unwanted damages. In this research, environmental conditions were investigated on two types of flame retardant resin and one type of normal resin. The results showed that the Fire retardant resin based on orthophthalic has a different behavior than the other two types of resin, and at pH equal to 13, the hydrolysis of this resin takes place quickly, and we see a decrease in the weight of the resin under these conditions. In addition at the other pH, this kind of resin absorbed water molecules while the weight of it has increased. The hardness obtained for the investigated resins in different conditions showed that the fire retardant resins reach an almost constant hardness value after a slight decrease in hardness during the first 3 days. While for the resin without fire retardant properties, the conditions were such that it first showed a decrease, then a period of constant hardness and finally an increase in hardness. The effect of water absorption on fire retardant properties was also investigated and the results showed that water absorption had no effect on this property for three king of the using resins.

Keywords: Unsaturated polyester resin; fire retardant polyester resin; Water absorption; Hardness; pH.