ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ **ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ** Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον επιβραδυντών καύσης για πολυπροπυλένιο

Ελένη Κουτσιουρούμπα

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

AOHNA 2022

Πρόλογος / Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας Ε.Μ.Π κας Σταματίνας Βουγιούκα, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022. Πρόκειται για έρευνα που αφορά τη σταθεροποίηση πολυπροπυλενίου έναντι της καύσης χρησιμοποιώντας φιλικούς προς το περιβάλλον επιβραδυντές.

Αρχικά, θα ήθελα ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π κα. Σταματίνα Βουγιούκα για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και την ευκαιρία να δουλέψω με την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου. Την ευχαριστώ θερμά για όλη τη βοήθεια, την κατανόηση καθώς και την πολύτιμη καθοδήγηση που μου προσέφερε. Η εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί επιτυχώς χωρίς την καθοδήγηση και το χρόνο που αφιέρωσε ο Δρ. Αθανάσιος Πορφύρης. Η συνεργασία μας στο πλαίσιο της διπλωματικής ήταν μεγάλη μου χαρά, καθώς η επιστημονική κατάρτιση και η εργαστηριακή του εμπειρία με βοήθησαν να μάθω και να εξελιχθώ.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτριο Κορρέ, μέλος του Διδακτικού Εργαστηριακού Προσωπικού, για την πολύτιμη βοήθειά του στην εξοικείωσή μου με τον εργαστηριακό εξοπλισμό. Δε θα μπορούσα να παραλείψω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, και ιδιαίτερα στους υποψήφιους διδάκτορες Χριστίνα Γκουντέλα, Χρήστο Ζωτιάδη, Αγγελική Μυταρά, και Κωνσταντίνα Χρονάκη, για το όμορφο κλίμα και την αρμονική συνεργασία, καθώς οι τελευταίοι μήνες αποτέλεσαν ορόσημο στις σπουδές μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου και την οικογένεια μου για τη συμπαράσταση και την υποστήριξη στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας και της σχολής.

Διπλωματική Εργασία: Ελένη Κουτσιουρούμπα

<u>Περιεχόμενα</u>

Πρόλογ	γος / Ευχαριστίες1				
Περιεχ	όμενα3				
Κατάλογος Πινάκων6					
Κατάλο	ογος Σχημάτων7				
Κατάλο	ργος Εικόνων10				
Περίλη	ψη11				
Abstract1					
1.	Πολυπροπυλένιο15				
1.1. Βασικοί τύποι πολυπροπυλενίου16					
1.2. Ιδ	ιότητες πολυπροπυλενίου18				
1.2.1.	Πυκνότητα18				
1.2.2.	Κρυσταλλικότητα18				
1.2.3.	Μηχανικές ιδιότητες20				
1.3. Au	ιτοοξείδωση πολυμερών22				
1.3.1.	Αυτοοξείδωση πολυπροπυλενίου24				
1.3.2.	Παράγοντες που επηρεάζουν την αυτοοξείδωση του πολυπροπυλενίου25				
2.	Επιβραδυντές καύσης28				
2.1. Mr	γχανισμός καύσης των πολυμερών28				
2.3. Mr	γχανισμός επιβράδυνσης καύσης των πολυμερών				
2.4. Kc	ιτηγορίες επιβραδυντών καύσης33				
2.4.1.	Διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης (Intumescent Flame Retardants)				
2.4.2.	Ακλοξυαμίνες37				
2.4.3.	Φωσφινικά πρόσθετα (Phosphinates)39				
3.	Πειραματικό μέρος40				

3.1. Σκ	οπός της διπλωματικής εργασίας40					
3.2. Πρώτες ύλες και προετοιμασία δειγμάτων41						
3.3. Πε	3.3. Πειραματικές διατάξεις43					
3.3.1.	Θάλαμος θερμοστατικής ανάλυσης (TGA)43					
3.3.2.	Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR Spectroscopy)46					
3.3.3.	Επιταγχυνόμενη θερμική γήρανση50					
3.4. Xa	ρακτηρισμός δειγμάτων51					
3.4.1.	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)51					
3.4.2.	Ρυθμός ροής τήγματος (MFR)54					
3.4.3.	Μηχανικές ιδιότητες56					
3.4.4.	Δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL-9459					
4.	Χαρακτηρισμός πρώτων υλών63					
4.1. Па	ιρθένο πολυμερές ΡΡ63					
4.2. Еп	ιβραδυντές καύσης66					
4.2.1.	Exolit AP 42266					
4.2.2.	Flamestab NOR 11668					
4.2.3.	PPM Triazine HF71					
4.2.4.	Phoslite B114A74					
5.	Συζήτηση αποτελεσμάτων - Χαρακτηρισμός συστάσεων ΡΡ με επιβραδυντές καύσης79					
5.1. Av av	ἀπτυξη συστἀσεων πυρανθεκτικοὑ ΡΡ και εκβολἡς- Συνθἡκες ἀμειξης					
5.2. Xa	ρακτηρισμός FT-IR82					
5.3. ∆o	κιμή κατακόρυφης καύσης UL-94V85					
5.4. Pu	θμός ροής τήγματος (MFR)88					
5.5. Θερμοσταθμική ανάλυση(TGA)89						
5.6. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης(DSC)91						
5.6.1. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων91						
Εργαστήρ ΕΜΠ	ιο Τεχνολογίας Πολυμερών 4 Σχολή Χημικών Μηχανικών					

5.6.2. Αποικοδόμηση σε οξειδωτικές συνθήκες – Προσδιορισμός ΟΟΤ94					
5.7. Μηχανικές ιδιότητες95					
 δ. Συζήτηση αποτελεσμάτων - Θερμική γήρανση συστάσεων PP με επιβραδυντές καύσης					
6.1. Ιδιότητες μετά τη θερμική γήρανση στους 110°C100					
6.2. Ιδιότητες μετά τη θερμική γήρανση στους 150°C103					
7. Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα108					
7.1. Μελέτη συστημάτων επιβραδυντών καύσης με θερμικές μεθόδους (TGA, DSC)					
7.2. Προσδιορισμός MFR, μηχανικές ιδιότητες και UL-94110					
7.3. Μελλοντική ἑρευνα112					
Βιβλιογραφία113					

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά των εμπορικών επιβραδυντών καύσης βάσει των αντίστοιχων τεχνικών τους δελτίων (Technical Data Sheet,
TDS)
Πίνακας 3.2: Σύνοψη κριτηρίων κατάταξης στις κατηγορίες V-0, V-1, V-2 της δοκιμής UL94 [36]62
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα αναλύσεων των DSC/TGA/MFR για το PP 65
Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά αποικοδόμησης του Exolit AP42267
Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά αποικοδόμησης του Flamestab NOR116 70
Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά αποικοδόμησης του PPM Triazine HF73
Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά αποικοδόμησης του Phoslite B114A76
Πίνακας 5.1: Σύσταση των 3 υποσχόμενων συστάσεων πυρανθεκτικού PP80
Πίνακας 5.2: Μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις παραμέτρων εκβολής για τις 3 υποσχόμενες συστάσεις πυρανθεκτικού PP
Πίνακας 5.3: Σύσταση επιβραδυντών καύσης (FR) wt%81
Πίνακας 5.4: Δείκτης MFR για το παρθένο PP και τις συστάσεις89
Πίνακας 5.5: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μελέτης TGA για τις 3 συστάσεις FRs90
Πίνακας 5.6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα DSC μελέτης για τις συστάσεις FRs93
Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα οξειδωτικής αποικοδόμησης στο DSC95
Πίνακας 5.8: Αντοχή στον εφελκυσμό των προς εξέταση συστάσεων.97
Πίνακας 5.9: Αντοχή στον κρούση κατά Izod των προς εξἑταση συστάσεων
Πίνακας 7.1: Σύσταση επιβραδυντών καύσης (FR) wt%108

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Τάση – παραμόρφωση όπου απεικονίζονται τα σημεία
διαρροής (yield point), θραύσης (fracture point) και τιμή μέγιστης
τάσης [13]21
Σχήμα 1.2: Βασικός μηχανισμός αυτοξείδωσης [15]23
Σχήμα 1.3: Μηχανισμός οξείδωσης του ΡΡ [16]25
Σχήμα 2.1: Μέθοδοι επιβράδυνσης της καύσης των πολυμερών [20]32
Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της δράσης ενός IFR συστήματος35
Σχήμα 2.3: Θερμόλυση της αλκοξυαμίνης [27]
Σχήμα 3.1: Τυπικά διαγράμματα TGA [28]45
Σχήμα 3.2: Καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης56
Σχήμα 3.3: Πειραματική διάταξη της δοκιμής UL94 [36]61
Σχήμα 4.1: Φάσμα εκπομπής FT-IR του PP αναφοράς64
Σχήμα 4.2: Γράφημα DSC και TGA για το PP αναφοράς64
Σχήμα 4.3: Δομή μορίου Exolit AP 422 [40]66
Σχήμα 4.4: Γράφημα TGA για το Exolit AP 42267
Σχήμα 4.5: Φάσμα εκπομπής FT-IR του προσθέτου Exolit AP42268
Σχήμα 4.6: Δομή του Flamestab NOR 116 [26]69
Σχήμα 4.7: Γράφημα TGA για το Flamestab NOR 11669
Σχήμα 4.8: Φάσμα εκπομπής FT-IR του προσθέτου Flamestab NOR 116. 71
Σχήμα 4.9: Δομή μορίου PPM Triazine HF [40]71
Σχήμα 4.10: Γράφημα TGA για το PPM Triazine HF72
Σχήμα 4.11: Φάσμα εκπομπής FT-IR του προσθέτου PPM Triazine HF74
Σχήμα 4.12: Δομή μορίου Phoslite B114A [42]75
Σχήμα 4.13: Μηχανισμός θερμικής αποδόμησης του υποφωσφορώδους αλουμινίου (AP)[43]75

Σχήμα 4.14: Γράφημα TGA για το Phoslite B114A76
Σχήμα 4.15: Φάσμα εκπομπής FT-IR του προσθέτου Phoslite B114A77
Σχήμα 5.1: Παράμετροι εκβολής (α) ροπή, (β) Πίεση στη μήτρα80
Σχήμα 5.2: Φάσμα εκπομπής FT-IR του FR3 με τα πρόσθετα του83
Σχήμα 5.3: Φάσμα εκπομπής FT-IR του FR10 με το πρόσθετο84
Σχήμα 5.4: Φάσμα εκπομπής FT-IR του FR22 με τα πρόσθετα του85
Σχήμα 5.5: Χρόνοι καύσης ανά 5 δοκίμια των συστάσεων FR3, FR10 και FR22. Για κάθε σύσταση δοκιμάστηκαν 2 πεντάδες
Σχήμα 5.6: Καμπύλη TGA (α) για τη σύσταση FR3 (β) για τη σύσταση FR2290
Σχήμα 5.7: Καμπύλη TGA για τη σύσταση FR1091
Σχήμα 5.8: Γράφημα DSC για το FR392
Σχήμα 5.9: Γράφημα DSC για το FR10eleni92
Σχήμα 5.10: Γράφημα DSC για το FR2293
Σχήμα 5.11: Προσδιορισμός ΟΟΤ των PP, FR3, FR22 και FR10 σε περιβάλλον αέρα94
Σχήμα 5.12: (α) Διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης για το PP αναφοράς και τις 3 υποσχόμενες συστάσεις. (β) Μέγιστη Τάση των 3 υποσχόμενων συστάσεων, (γ) Μέγιστη Παραμόρφωση των 3 υποσχόμενων συστάσεων (δ) Μέτρο Ελαστικότητας των 3 υποσχόμενων συστάσεων96
Σχήμα 5.13: Αντοχή στην κρούση κατά Izod των προς εξέταση συτάσεων
Σχήμα 6.1: Μηχανικές ιδιότητες εφελκυσμού συναρτήσει χρόνου γήρανσης στους 110 °C για τα 4 υλικά αναφοράς. (a) Μέγιστη τάση σmax, (β) Μέγιστη επιμήκυνση εmax, (γ) Μέτρο ελαστικότητας Ε101
Σχήμα 6.2: Χρόνοι καύσης και εικόνα των δοκιμίων μετά την καύση για τη σύσταση FR3 πριν τη θερμική γήρανση (0 d) και μετά από 40 ημέρες έκθεσης στους 110 °C101
Σχήμα 6.3: Χρόνοι καύσης για τη σύσταση FR10 πριν τη θερμική γήρανση (0 d) και μετά από 40 ημέρες έκθεσης στους 110 °C102

Σχήμα 6.4: Χρόνοι καύσης και εικόνα των δοκιμίων μετά την καύση για τη σύσταση FR22 πριν τη θερμική γήρανση (0 d) και μετά από 40 ημέρες έκθεσης στους 110 °C......103

Σχήμα 6.5: Μηχανικές ιδιότητες εφελκυσμού συναρτήσει χρόνου γήρανσης στους 150 °C για τα 4 υλικά αναφοράς. (a) Μέγιστη τάση σmax, (β) Μέγιστη επιμήκυνση εmax, (γ) Μέτρο ελαστικότητας Ε....105

Σχήμα 6.6: Χρόνοι καύσης και εικόνα των δοκιμίων μετά την καύση για τη σύσταση FR3 πριν τη θερμική γήρανση (0 d) και μετά από 10 και 20 ημέρες ἑκθεσης στους 150 °C.106

Σχήμα 6.7: Χρόνοι καύσης και εικόνα των δοκιμίων μετά την καύση για τη σύσταση FR22 πριν τη θερμική γήρανση (0 d) και μετά από 10 και 20 ημέρες έκθεσης στους 150 °C.....107

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Δομή του πολυπροπυλενίου [4]16
Εικόνα 1.2: Στερεοχημική μορφή (α) ισοτακτικού (β) συνδυοτακτικού (γ) ατακτικού πολυπροπυλενίου [1]17
Εικόνα 1.3: Ενέργεια διάσπασης δεσμών υδρογονανθράκων [16]26
Εικόνα 3.1: Δοκίμιο dogbone που υπέστη επιταχυνόμενη θερμική γήρανση και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε σε δοκιμή για εφελκυσμό43
Εικόνα 3.2: Τύποι θερμοζυγών [28]44
Εικόνα 3.3: Μήκη κύματος ακτινοβολιών47
Εικόνα 3.4: Βασικοί τύποι δονήσεων τάσης και κάμψης των μοριακών δομών στην IR φασματοσκοπία [33]50
Εικόνα 3.5: Τυπικό διαγράμμα DSC [29]52
Εικόνα 3.6: Συσκευή MFR55
Εικόνα 5.1: Στιγμιότυπα κατά τη δοκιμή καύσης κατά UL94V86
Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης.99
Εικόνα 6.2: (α) Υλικά αναφοράς μετά από 5 ημέρες στους 150 °C. (β) Υλικά αναφοράς μετά από 20 ημέρες στους 150 °C104

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο έρευνας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών,με στόχο τη σταθεροποίηση του πολυπροπυλενίου έναντι της καύσης, χρησιμοποιώντας ως επιβραδυντές καύσης, φιλικά προς το περιβάλλον πρόσθετα (ελεύθερα αλογόνων). Η ενίσχυση της πυρανθεκτικότητας, με αντίστοιχα πρόσθετα, αποτελεί ακμάζουσα τεχνολογία για το πολυπροπυλένιο, το οποίο αφενός είναι πολύ εύφλεκτο υλικό, και αφετέρου χρησιμοποιείται ευρέως στον κατασκευαστικό κλάδο, σε εφαρμογές όπως σωληνώσεις, καλώδια, ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά δίκτυα, μονώσεις κ.α.

Στην παρούσα διπλωματική, εξετάζεται η αναζήτηση και ενσωμάτωση κατάλληλων επιβραδυντών καύσης (flame retardants, FRs) καθώς και η μελέτη της επίδρασης των προσθέτων αυτών στη θερμική γήρανση του PP. Στόχος είναι η εύρεση κατάλληλης σύστασης επιβραδυντών καύσης που να έχει πρακτική εφαρμογή στην παραγωγή σωλήνων προστασίας καλωδίων (conduits).

Το πολυπροπυλένιο (PP) ανήκει στην κατηγορία των πολυολεφινών και είναι ένα εύφλεκτο υλικό, καθώς η δομή του συνίσταται από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, τα οποία αποτελούν πηγή καυσίμου για την έναρξη και την εξάπλωση της φωτιάς, θέτοντας σε κίνδυνο την ανθρώπινη ζωή και περιουσία. Για την ενίσχυση της πυρανθεκτικότητάς τους, ενσωματώνονται σε αυτό πρόσθετα, οι λεγόμενοι «επιβραδυντές καύσης», που σκοπό έχουν τη μείωση της ευφλεκτηκότητας του πολυμερούς, επεμβαίνοντας με χημικό ή φυσικό τρόπο στη διεργασία της καύσης. Ως προς τους επιβραδυντές καύσης, εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία διογκούμενα συστήματα FRs (intumescent flame retardants, IFRs) και αλκοξυαμίνες. Τα IFRs περιλαμβάνουν μια όξινη πηγή (π.χ. φωσφορικό οξύ), που με την επίδραση της θερμότητας, αφυδατώνει μια ανθρακούχο ένωση (π.χ. πολυόλη), σχηματίζοντας μια απανθρακωμένη στοιβάδα, η οποία στη συνέχεια διαστέλλεται από ένα μέσο διόγκωσης (π.χ. αμμωνία). Το διογκωμένο αυτό απανθράκωμα δρα ως φυσικό εμπόδιο στην μεταφορά θερμότητας και μάζας από την πολυμερική μήτρα στην αέρια φάση, και αντίστροφα, εμποδίζοντας, έτσι, την αυτοσυντηρούμενη καύση. Επιπλέον, οι αλκοξυαμίνες παράγουν ελεύθερες ρίζες, οι οποίες παρεμποδίζουν τις οξειδωτικές δράσεις στην αέρια φάση.

Στο πλαίσιο της εργασίας, αναπτύχθηκαν τρεις (3) συστάσεις (formulations) πυρανθεκτικού πολυπροπυλενίου. Η συμπεριφορά των διαφορετικών δειγμάτων μελετήθηκε με μία πλήρη σειρά χαρακτηρισμών. Υπολογίζεται ο ρυθμός ροής τήγματος (MFR) μετά την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης, πραγματοποιείται προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων μέσω της θερμο-σταθμικής ανάλυσης (TGA) και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), των μηχανικών ιδιοτήτων και τέλος τα υλικά αυτά κατηγοριοποιούνται με βάση τη δοκιμή ευφλεκτότητας UL94V σε πλήρως ή μη αυτοσβενούμενα. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της θερμικής γήρανσης των συστάσεων αυτών σε δύο θερμοκρασίες (110°C και 150°C) ώστε να διαπιστωθεί η αντοχή τους σε ακραίες συνθήκες και η επίδραση της παρουσίας των προσθέτων σε σχέση με το αρχικό ΡΡ. Η εξέλιξη της γήρανσης καταγράφηκε μέσω αλλαγών στις μηχανικές ιδιότητες και στην πυρανθεκτικότητα των υλικών. Για το χρονικό διάστημα της μελέτης, παρατηρήθηκε ότι δεν άντεξαν όλα τα υλικά στους 150°C καθώς οι συνθήκες ήταν πολύ ακραίες. Από την άλλη, στους 110°C δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες των συστάσεων, αλλά υπάρχει μία αλλαγή στην κατάταξη πυρανθεκτικότητας. Οι αλλαγές που παρατηρήθηκαν στις μηχανικές ιδιότητες όσο και στην πυρανθεκτικότητα των προς εξέταση συστάσεων δείχνουν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η ενσωμάτωση επιπλέον προσθέτων ακτινοβολίας/θερμότητας, τα οποία θα παρα-τείνουν το χρόνο ζωής των υλικών αυτών.

Λέξεις κλειδιά: Πολυπροπυλένιο, Επιβραδυντές καύσης, Διογκούμενα συστήματα επιβραδυντών καύσης, Αλκοξυαμίνες, Επιταχυνόμενη θερμική γήρανση, Θερμική αποικοδόμηση, Θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση, TGA, Δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94

Abstract

This diploma thesis was carried out as part of a research project by the Laboratory of Polymer Technology in the National Technical University of Athens (NTUA), aiming at the simultaneous stabilization of polypropylene against combustion and radiation heat. Flammability enhancing was achieved by using environmentally friendly additives (free halogen), is a cutting-edge technology for polymers, since they are highly flammable materials and widely used in the construction industry in applications such as pipes, cables, electrical and electronic networks, insulation etc.

In the following research will be presented the integration of three (3) flame retardants (FRs) in polymers, as well as the study of thermal ageing of those samples after the integration. The aim of this study is to find the optimal flame retardant formulation that has practical application in the production of cable protection pipes (conduits).

Polypropylene (PP) that belongs in the polyolefins group, is very flammable polymer, since its structure consists of carbon and hydrogen atoms, that is dangerous to destroy human property in case of fire. In order to enhance their fire resistance additives, called "flame retardants", are incorporated into them so as to reduce the flammability of the polymer by interfering with chemical or physical way in the combustion process.

In this project, intumescent flame retardants (IFRs) and alkoxyamines were examined, as flame retardants. IFRs consist of an acid source (e.g. phosphoric acid), that dehydrates a carbon source (e.g polyol), forming a charred layer which is then expanded by a blowing agent (e.g. ammonia). This carbon foam acts as a physical barrier against heat and mass transport phenomena between the solid and the gas phase, thus inhibiting self-sustained combustion. Alkoxyamines produce free roots, that prevent oxidative reactions in the gas phase. The aforementioned additives are used in the formation of three (3) different flame- retardant (FR) formulations. The samples are subjected to a complete set of characterizations. Melt flow rate (MFR) is calculated after adding the flame retardants, thermal properties are determined by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), mechanical properties (tensile and impact tests) and finally these materials are categorized based on the UL94 flammability test, as self-extinguishing or not. Finally, accelerated oven ageing of those formulations was studied in two temperatures (110°C and 150°C), so that the reference materials are compared to the stabilized ones in the next stages of research. The ageing process was monitored by the changes in the materials mechanical properties and its flammability. During the study, not all samples managed to retain their mechanical properties at 150°C, while at 110°C no significant changes are observed regarding tensile strength and modulus Young. Changes in the flammability properties of the FR formulations were also observed. Both properties verify that most of the formulations require additional UV/heat stabilizers so as to increase their life time performance.

Keywords: Polypropylene, Flame Retardants, Intumescent flame retardants, Alkoxyamines, Accelerated thermal ageing, Thermal degradation, Thermo-oxidative degradation, UL-94 flammability test

1. Πολυπροπυλένιο

Το πολυπροπυλένιο (PP) παράχθηκε για πρώτη φορά από τον Giulio Natta το 1954 ο οποίος πέτυχε τον στερεοειδικό πολυμερισμό του προπυλενίου προκαλώντας μια από τις σημαντικότερες ανακαλύψεις στην ιστορία (χημεία) των πολυμερών.

Ανήκει στην κατηγορία των πολυολεφίνων, και είναι ένα πολυμερές προσθήκης, που έχει ως επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα το προπυλένιο (H₂C = CHCH₂)_n, το οποίο λόγο της ὑπαρξης του διπλού δεσμού καθίσταται ιδιαίτερα δραστικό, επιτρέποντας έτσι την παραγωγή και άλλων συστατικών όπως το οξείδιο του προπυλενίου, ακρυλονιτρίλιο, κουμένιο και ισοπροπυλική αλκοόλη. Το μονομερές προπυλένιο είναι ένας αέριος υδρογονάνθρακας που παράγεται κυρίως από τη διύλιση πετρελαίου. Η διεργασία πολυμερισμού έχει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητα του τελικού προϊόντος καθώς μπορεί να αποδώσει διαφορετική δομή στο μόριο του πολυμερούς [1].

Το πολυπροπυλένιο, συγκριτικά με άλλα κοινά πλαστικά εμφανίζει χαμηλή πυκνότητα και εξαιρετική χημική αντοχή, και γι'αυτό μπορεί να επεξεργαστεί με πολλές μεθόδους μετατροπής όπως η χύτευση με έγχυση (injection molding) και η εξώθηση (extrusion) [2].

Καθώς ήταν το πρώτο συνθετικό στερεομερές πολυμερές που παράχθηκε, απέκτησε ιδιαίτερη βιομηχανική σημασία και γρήγορα έγινε ένα από τα πιο χρησιμοποιούμενα υλικά για την παρασκευή υλικών υψηλής εφελκυστικής αντοχής με χαμηλό κόστος. Οι ίνες πολυπροπυλενίου χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε οικιακής χρήσης αντικείμενα όπως σε υφάσματα για ενδύματα, ταπετσαρίες, χαλιά, ηλεκτρολογικό εξοπλισμό καθώς και στην βιομηχανία αυτοκινήτων [1, 3].

1.1. Βασικοί τύποι πολυπροπυλενίου

Η πολυμερική αλυσίδα αποτελείται από το μονομερές -H₂C = CHCH₃, το οποίο έχει έναν ασύμμετρο άνθρακα στη θέση C2, κάτι που του επιτρέπει να υπάρχει σε τρεις μοριακές μορφές, το ισοτακτικό, συνδιοτακτικό και ατακτικό ανάλογα με τον προσανατολισμό της μεθυλικής ομάδας [3].



Εικόνα 1.1: Δομή του πολυπροπυλενίου [4]

Οι βασικές μοριακές μορφές του πολυπροπυλενίου είναι οι εξής:

- Ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (isotactic polypropylene, iPP): οι μεθυλοομάδες έχουν την ίδια διαμόρφωση σε σχέση με την ραχοκοκαλιά του πολυμερούς, ιδιότητα που τους επιτρέπει να σχηματίζουν ίνες. Εμφανίζεται πολυμορφισμός, το φαινόμενο δηλαδή κατά το οποίο το πολυμερές έχει την τάση να κρυσταλλώνεται με διαφορετική μορφή ανάλογα τις συνθήκες. Η κύρια μορφή στο iPP είναι η α. Το σημείο τήξης τέλειου ισοατακτικού PP είναι 171°C. Αποτελεί το κύριο εμπορικά διαθέσιμο στερεοισομερές για χρήση σε μεμβράνες και ταινίες προσανατολισμένης ίνας [1, 3].
- Συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο (syndiotactic polypropylene, sPP): οι μεθυλοομάδες έχουν την εναλλασσόμενη διαμόρφωση σε σχέση με την ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Και εδώ εμφανίζεται πολυμορφισμός ο οποίος οφείλεται τόσο στη διαμόρφωση της ενδοαλυσίδας όσο και στο μπλέξιμο μεταξύ των αλυσίδων. Στο συνδιοακτικό PP (30% κρυσταλλικότητα) το σημείο τήξης είναι στους 130°C.
- Ατακτικό πολυπροπυλένιο (atactic polypropylene, aPP):οι μεθυλοομάδες έχουν τυχαία διαμόρφωση.



Εικόνα 1.2: Στερεοχημική μορφή (α) ισοτακτικού (β) συνδυοτακτικού (γ) ατακτικού πολυπροπυλενίου [1]

Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι πολυπροπυλενίου. Το πολυπροπυλένιο που περιέχει μόνο μονομερές προπυλενίου σε ημικρυσταλλική στερεή μορφη και ονομάζεται ομοπολυμερές PP (HPP), το πολυπροπυλένιο που περιέχει αιθυλένιο ως συμμονομερές στις αλυσίδες PP σε συγκέντρωση 1-8% και αναφέρεται ως τυχαίο συμπολυμερές (RCP) και το HPP που περιέχει συνανάμειξη RCP σε περιεκτικότητα αιθυλενίου 45-65% και ονομάζεται συμπολυμερές κρούσης (ICP).

Το ομοπολυμερές PP (HPP) είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό πολυπροπυλενίου στη βιομηχανία καθώς αποτελείται από ένα σύστημα δύο φάσεων που περιέχει τόσο κρυσταλλικές όσο και μη κρυσταλλικές (ἁμορφες) περιοχές. Ο συνδυασμός αυτός προσδίδει στο υλικό ιδιότητες όπως το υψηλό επίπεδο ακαμψίας σε θερμοκρασία δωματίου, υψηλό σημείο τήξης και μειωμένη αντοχή σε κρούση. Τα τυχαία συμπολυμερή (RCP) είναι συμπολυμερή αιθυλενίου/προπυλενίου που παράγονται σε έναν μόνο αντιδραστήρα με συμπολυμερισμό προπυλενίου και μικρών ποσοτήτων αιθυλενίου (συνήθως 7% ή χαμηλότερες). Η ὑπαρξη του αιθυλενίου διαταράσσει την κανονική δομή του πολυπροπυλενίου προκαλώντας έτσι, τη μείωση της κρυσταλλικής ομοιομορφίας στο πολυμερές. Η σχέση μεταξύ περιεκτικότητας αιθυλενίου και κρυσταλλικού πάχους είναι αντιστρόφως ανάλογη, και επομένως υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε αιθυλένιο να εμφανίζουν μείωση του κρυσταλλικού πάχους και επομένως μείωση του σημείου τήξης. Τα συμπολυμερή συνήθως έχουν ελαφρώς καλύτερες ιδιότητες κρούσης, μειωμένο σημείο τήξης και ενισχυμένη ευκαμψία σε σχέση με τα ομοπολυμερή. Τα συμπολυμερή κρούσης (ICP) είναι φυσικά μείγματα HPP και RCP με συνολική περιεκτικότητα σε αιθυλένιο περίπου 6-15% κατά βάρος και σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουν υψηλή αντοχή στην κρούση [2].

1.2. Ιδιότητες πολυπροπυλενίου

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές με άριστη χημική αντίσταση, καλή αντίσταση τη φθορά και μεγάλο εύρος ιδιοτήτων. Οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητές του εξαρτώνται από τη δομή, το μοριακό βάρος και την κατανομή του, την κρυσταλλικότητα, τον τύπο και την ποσότητα συν-μονομερούς, τη θερμοκρασία και την τάση που του ασκείται.

1.2.1. Πυκνότητα

Η πυκνότητα είναι συχνά η μοναδική παράμετρος που σχετίζεται με τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών. Είναι μία ιδιότητα που εξαρτάται από τη διεργασία πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε αλλά και τη θερμική ιστορία του υλικού. Η πυκνότητα ενός 100% κρυσταλλικού δείγματος είναι 0.95 g/cm³, ενώ ενός 100% άμορφου είναι 0.85g/cm³ [8].

1.2.2. Κρυσταλλικότητα

Τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν μορφολογικά σε δύο ομάδες: τα άμορφα και τα κρυσταλλικά. Τα άμορφα, σε αντίθεση με τα πολυμερή υψηλής κρυσταλλικότητας, δεν έχουν επαρκή κανονικότητα στις αλυσίδες τους και επομένως κατά την περίθλαση ακτινών Χ, δεν παράγουν το χαρακτηριστικό αιχμηρό σχέδιο. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται ο όρος «ημικρυσταλλικό» πολυμερές. Οι αλυσίδες πολυμερούς συσπειρώνονται μεταξύ τους πιο αποτελεσματικά και σφιχτά στην κρυσταλλική περιοχή παρά στην άμορφη, συνεπώς και η πυκνότητα της κρυσταλλικής περιοχής είναι μεγαλύτερη από εκείνη της αντίστοιχης άμορφης περιοχής [9].

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Στις άμορφες περιοχές του η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης κυμαίνεται μεταξύ -35 και 26°C, και εξαρτάται από τη μέθοδο μέτρησης, το ρυθμό θέρμανσης, αν το υλικό έχει υποστεί προηγούμενη επεξεργασία καθώς και τη μικροδομή του. Τμήματα της πολυμερικής αλυσίας που βρίσκονται πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης δονούνται και μετακινούνται στις μη κρυσταλλικές περιοχές. Στη θερμοκρασία αυτή, ο ελεύθερος όγκος του πολυμερούς συρρικνώνεται και μόνο μικρού εύρους δονήσεις μπορούν να λάβουν μέρος. Τα τμήματα της αλυσίδας με το μικρότερο μοριακό βάρος έχουν γενικά χαμηλότερη θερμοκρασία μετάπτωσης λόγω του αυξημένου ελεύθερου όγκου στα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας καθώς και του μικρότερου μπλεξίματος της αλυσίδας σε αυτά τα σημεία.

'Οπως προαναφέρθηκε, η πυκνότητα αποτελεί συνάρτηση του βαθμού κρυσταλλικότητας, και αυτή αυξάνεται με τον βαθμό κρυσταλλικότητας Χ. Η σχέση που συνδέει τις δύο αυτές ιδιότητες είναι:

$$X_c = \frac{d_c(d - d_a)}{d(d_c - d_a)}$$

όπου Χ_c ο βαθμός κρυσταλλικότητας, δηλαδή ο αριθμός που εκφράζει το ποσοστό των μακρομορίων που είναι οργανωμένα σε κρυστάλλους, σε όλο το σύνολο του δείγματος, d είναι η πυκνότητα, d_a είναι η πυκνότητα του όμορφου πολυμερούς και d_c είναι η πυκνότητα του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς σε δεδομένη θερμοκρασία.

Το ποσοστό κρυσταλλικότητας και η κρυσταλλική δομή εξαρτώνται από τη θερμική ιστορία του υλικού. Η ταχεία ψύξη έχει ως αποτέλεσμα ένα σκληρό και καθαρό προϊόν, αφού εμποδίζει το σχηματισμό κρυστάλλων, ενώ η βραδεία ψύξη οδηγεί σε ψαθυρό και αδιαφανές υλικό. Αυξημένη κρυσταλλικότητα συνεπάγεται αύξηση της σκληρότητας, του μέτρου ελαστικότητας, της αντίστασης στην τριβή και τη φθορά, της αντίστασης στον ερπυσμό, τις ιδιότητες φράγματος, της συρρίκνωσης και της πυκνότητας. Από την άλλη, το χαμηλό ποσοστό κρυσταλλικότητας διευκολύνει την επεξεργασία, ενώ προσφέρει καλύτερη διαφάνεια, οικονομικότερη επεξεργασία τήγματος, και καλύτερη θερμομόρφωση. Προκειμένου να συνδυαστούν η ακαμψία της κρυσταλλικής περιοχής με την ανθεκτικότητα της άμορφης, το πολυπροπυλένιο συνήθως χρησιμοποιείται σε θερμοκρασία μεταξύ της υαλώδους μετάπτωσης και της τήξης [9, 10].

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος μέτρησης της κρυσταλλικότητας είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη σχεδίαση μιας γραμμικής αυθαίρετης γραμμής βάσης από την πρώτη έναρξη του λιώσιματος του υλικού, μέχρι το τελευταίο ίχνος κρυσταλλικότητας και καθορίζει την ενθαλπία σύντηξης από την περιοχή κάτω από αυτή την ενδόθερμη. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας στη συνέχεια ορίζεται ως:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_o}$$

'Οπου ΔΗ_m, η ενθαλπία τήξης του δείγματος, ΔΗ_c, η ενθαλπία κρυστάλλωσής του και ΔΗ₀, η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς. 'Οσον αφορά στο πολυπροπυλένιο, η ενθαλπία τήξης για 100% κρυσταλλικότητα έχει υπολογιστεί να είναι 4.11 kJ/mol [11].

Για τη διεθνή βιβλιογραφία η ΔΗ₀ υπολογίζεται ίση με 207 J/g. Οι τιμές των ΔΗ_m και ΔΗ_c, προκύπτουν από την επεξεργασία του διαγράμματος του DSC του δείγματος [12].

1.2.3. Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες του πολυπροπυλενίου, που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι η ακαμψία, η δύναμη και η αντοχή στην κρούση. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από την κρυσταλλικότητα, με το πολυπροπυλένιο υψηλής κρυσταλλικότητας να εμφανίζει μέτρο κάμψης στα 2067-2412 MPa, ενώ της χαμηλής κρυσταλλικότητας στα 1378-1654 MPa. Από πειραματικές μελέτες σε ισοτακτικό πολυπροπυλένιο *α*-μορφής, αύξηση της κρυσταλλικότητας έδειξε αύξηση σπασιμάτων στις αλυσίδες και μείωση στην αντοχή της θραύσης [10].

Η τάση στο σημείο διαρροής, η αντοχή στον εφελκυσμό και η επιμήκυνση στο σημείο θραύσεως είναι μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για πρακτικές εφαρμογές. Αντιπροσωπεύουν την μέγιστη τάση που μπορεί να δεχτεί το υλικό, χωρίς να υποστεί πλαστική παραμόρφωση, την τάση θραύσης και το ποσοστό παραμόρφωσης, στο οποίο το πολυπροπυλένιο μπορεί να υποστεί εφελκυσμό, χωρίς να επέλθει θραύση, αντίστοιχα. Τα μεγέθη αυτά προσδιορίζονται από καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1 [13].



Σχήμα 1.1: Τάση – παραμόρφωση όπου απεικονίζονται τα σημεία διαρροής (yield point), θραύσης (fracture point) και τιμή μέγιστης τάσης [13]

1.3. Αυτοοξείδωση πολυμερών

Τα πολυμερή που προέρχονται από διεργασίες γήρανσης και σταθεροποίησης αποτελούν ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της επιστήμης των υλικών. Ως γήρανση ορίζεται ένα σύνολο χημικών και φυσικών μετασχηματισμών που οδηγεί στην απώλεια των επιθυμητών ιδιοτήτων του πολυμερές. Οι μετασχηματισμοί αυτοί οφείλονται σε χημικές διεργασίες αποδόμησης και διασύνδεσης των μακρομορίων, οι οποίες μπορεί να είναι αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, ιοντικές και μοριακές αντιδράσεις. Η θερμική οξείδωση και θερμοοξειδωτική καταστροφή αποτελούν τις πιο κοινές και σημαντικές διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν τα πολυμερή [14].

Ο όρος αυτοοξείδωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια αντίδραση οξείδωσης που ξεκινά με βραδύ ρυθμό, πιθανώς με μια σύντομη περίοδο επαγωγής και ακολουθείται από σταδιακή αύξηση του ρυθμού, η οποία αποδίδεται στη συσσώρευση υδροϋπεροξειδίων και τελικά υποχωρεί σχηματίζοντας μια σιγμοειδή καμπύλη. Η διάρκεια της περιόδου επαγωγής περιορίζεται με την ύπαρξη εκκινητών (π.χ. υπεροξείδια και αζωτούχες ενώσεις) και παρατείνεται με την παρουσία αντιοξειδωτικών μέσων και σταθεροποιητών. Συγκεκριμένα, στα υδροϋπεροξείδια που σχηματίζονται κατά την αυτοξείδωση οφείλεται η απώλεια των ιδιοτήτων του πολυμερούς και επομένως η φθορά του [15].

Η διεργασία της αυτοοξείδωσης των πολυμερών περιλαμβάνει αλυσιδωτές αντιδράσεις ελευθέρων ριζών και αποτελείται από τρία βασικά βήματα: την έναρξη, την πρόοδο και τον τερματισμό. Η έναρξη της αντίδρασης οφείλεται στην συμβολή παραγόντων όπως η θερμότητα, η μηχανική καταπόνηση, η ιοντίζουσα και υπεριώδη ακτινοβολία και οι ακαθαρσίες στην πολυμερική μήτρα, οδηγώντας στο σχηματισμό των πρώτων αλκυλικών μακροριζών R* (Σχήμα 1.2- (1)).



Σχήμα 1.2: Βασικός μηχανισμός αυτοξείδωσης [15]

Οι αντιδράσεις προόδου περιλαμβάνουν την ταχύτατη αντίδραση του οξυγόνου με τις αλκυλικές μακρορίζες, οδηγώντας στο σχηματισμό μακροριζών αλκυλοϋπεροξυλίων (αντίδραση 2). Η ανάπτυξη της κινητικής αλυσίδας γίνεται με εναλλαγή δύο αντιδράσεων: του σχηματισμού ριζών υπεροξειδίου (RO₂*) και υδροϋπεροξειδίου (ROOH).

Οι μακρορίζες R*, που εμφανίστηκαν στην έναρξη αντιδρούν εύκολα με μόρια οξυγόνου και παράγουν ρίζες υπεροξειδίου RO₂*. Η ρίζα υπεροξειδίου τραβάει από ένα υδρογόνο από άλλα μόρια πολυμερούς και σχηματίζει πολυμερή υδροϋπεροξείδια. Μέρος του ROOH καταστρέφεται αμέσως μετά το σχηματισμό της αντίδρασης:

 $ROOH + R^* \rightarrow RO^* + ROH$

Η διακλάδωση της κινητικής αλυσίδας της οξείδωσης συμβαίνει κατά τη διάσπαση των πολυμερών υδροϋπεροξειδίων. Τα μόρια υδροϋπεροξειδίων που σχηματίζονται μπορούν να υποστούν ομόλυση υπό την επίδραση της θερμότητας, του φωτός ή μεταλλικών ιόντων, παράγοντας αλκοξυλικές μακρορίζες και υδροξύλια (αντίδραση 4). Οι δύο αυτές ρίζες αποσπάνε από ένα υδρογόνο από ένα άλλο μακρομόριο, οδηγώντας σε νέες αλκυλικές μακρορίζες (αντιδράσεις 5 και 6a), οι οποίες συνεχίζουν την αλυσιδωτή αντίδραση. Οι αλκοξυλικές ρίζες μπορούν να συμμετάσχουν σε περαιτέρω αντιδράσεις, για παράδειγμα β-σχάση (αντίδραση 6b), η οποία θα οδηγούσε σε σχάση της μακρομοριακής αλυσίδας και τη δημιουργία νέων ριζών [15].

Ο τερματισμός της διεργασίας οξείδωσης προκύπτει μέσω αντιδράσεων συνδυασμού ή αυτοοξειδαναγωγής, που συμβαίνουν ανάμεσα στα προϊόντα του βήματος της προόδου. Η φύση του τερματισμού εξαρτάται τόσο από τη δομή του πολυμερούς, όσο και από τη συγκέρντρωση του οξυγόνου. Εφόσον η αντίδραση 3 είναι που καθορίζει τον ρυθμό, οι αλκυλο υπεροξυλο ρίζες είναι το επικρατέστερο είδος. Σε συνθήκες υψηλής πίεσης οξυγόνου, δηλαδή, [ROO*] > [R*], και οι αντιδράσεις τερματισμού προκύπτουν κυρίως μέσω της αντίδρασης 7, οδηγώντας στον σχηματισμό διυπεροξείδιων, καρβονυλικών ενώσεων και αλκοολών. Σε συνθήκες χαμηλής πίεσης οξυγόνου, κυριαρχούν οι αλκυλικές ρίζες, δηλαδή, [R*] > [ROO*], και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις 8-10, οδηγώντας σε δημιουργία διακλαδώσεων (crosslinking) και μεγαλύτερη μοριακή μάζα (αντίδραση 9) και/ή αυτοοξειδαναγωγή, χωρίς μεταβολές στη μοριακή μάζα.

Οι δύο αυτές περιπτώσεις προκύπτουν στα πολυμερή κατά τη διάρκεια της ζωής τους, με τις συνθήκες υψηλής πίεσης οξυγόνου να επικρατούν κατά την τελική χρήση του προϊόντος και της χαμηλής πίεσης (οξείδωση περιοριζόμενη από τη διάχυση) να προκύπτουν κυρίως, κατά την επεξεργασία του πολυμερούς (π.χ. εκβολή), αλλά και σε περιοχές μεγάλης διατομής, όπου ο ρυθμός της οξείδωσης ελέγχεται από τη διάχυση [15].

1.3.1. Αυτοοξείδωση πολυπροπυλενίου

Η οξείδωση του PP συμβαίνει στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς καθώς το διαλυτό οξυγόνο και οι ακαθαρσίες (ίχνη καταλυτών πολυμερισμού, ίχνη καρβονυλικών ομάδων, υδροϋπεροξειδίου και ακόρεστων ομάδων), που συμβάλλουν στην έναρξη της οξείδωσης εντοπίζονται σε αυτή την περιοχή. Στην κρυσταλλική φάση του PP, λόγω στερεομετρίας, ακόμα και με την παρουσία υπεροξειδίου, οι ρίζες δεν εμπλέκονται στην ανάπτυξη κινητικών αλυσίδων οξείδωσης των κρυσταλλιτών και επομένως δεν γίνεται αλυσιδωτή αντίδραση οξείδωσης [14].



Σχήμα 1.3: Μηχανισμός οξείδωσης του ΡΡ [16]

1.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την αυτοοξείδωση του πολυπροπυλενίου

Επίδραση της πολυμερικής δομής

'Οπως προαναφέρθηκε, ο συνολικός ρυθμός της οξείδωσης των πολυμερών καθορίζεται από τον ρυθμό της αντίδρασης διάδοσης, ο οποίος με τη σειρά του καθορίζεται από την ευκολία που μπορούν να αφαιρεθούν τα υδρογόνα από την αλυσίδα του πολυμερούς η οποία εξαρτάται από την ενέργεια διάσπασης των παρόντων δεσμών του άνθρακαυδρογόνου. Από την Εικόνα 1.3 είναι σαφές ότι ένα πολυμερές που περιέχει κυρίως αλλυλικά υδρογόνα (π.χ. πολυβουταδιένιο) είναι πιο αποικοδομήσιμο από ένα πολυμερές που περιέχει κυρίως τριτοταγή υδρογόνα (πολυπροπυλένιο), το οποίο είναι πιο αποικοδομήσιμο από ένα πολυμερές που περιέχει κυρίως δευτερογενή υδρογόνα (π.χ. πολυαιθυλένιο). Σε σύγκριση με τους αλειφατικούς δεσμούς C-H, η ενέργεια διάσπασης ενός αρωματικού δεσμού C-H είναι πολύ μεγαλύτερη (474 kJ/mol) και σε αυτό οφείλεται το γεγονός ότι η οξείδωση των αρωματικών δακτυλίων εμφανίζεται μόνο υπό πολύ σκληρές συνθήκες. Ένας τρόπος μείωσης της ενέργειας διάσπασης του δεσμού C-H είναι με την προσθήκη ετεροατόμων στην αλυσίδα [16].

Aliphatic con	npounds	Primary	Secondary	Tertiary
		R'=R"=H	R'=H, R"=C	R'=C, R"=C
Lineair Alkanes:		422	413-416	396-400
Allylic	с=с-сн 	356-368	332-349	334-339
Alcohols	R' HO-LH		396-411	388-400
Ketones	о Р' —с-сн	411-412	393-397	384-387
Aldehydes		378	360-380	
Acids	о ^{R'} но-С-Сн	414	397-399	388
Esters	о ^Р —С—о—Сн 	404	391-396	388-396
Ethers	Р. —о-сн	402-412	392-399	384-391
Amines	R' N-CH	399	395	370-380
Amides			376-400	380-390

Εικόνα 1.3: Ενέργεια διάσπασης δεσμών υδρογονανθράκων [16]

Λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης της μεθυλικής ομάδας, οι ρίζες αλκυλίου που σχηματίζονται στο πολυπροπυλένιο οδηγούν κυρίως σε διάσπαση της αλυσίδας. Αποδεικνύεται ότι η πιθανότητα θραύσης της αλυσίδας εξαρτάται από την επιθετικότητα της αποδόμησης και το μοριακό βάρος της αλυσίδας. Σε χαμηλά μοριακά βάρη η κοπή της αλυσίδας είναι τυχαία, αλλά σε υψηλότερα μοριακά βάρη η πιθανότητα διάσπασης της αλυσίδας αυξάνεται. Στις περισσότερες περιπτώσεις κυριαρχεί η διακλάδωση, αν και αυτό εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η ποσότητα ακόρεστου και οι σταθεροποιητές [16].

Επίδραση της στερεοκανονικότητας

Στο πολυπροπυλένιο, εκτός από την κρυσταλλικότητα, σημαντικό ρόλο στην υποβάθμηση του έχει η στερεοκανονικότητα. Το ισοτακτικό PP (iPP) είναι πιο ευαίσθητο στην οξείδωση από το ατακτικό PP (aPP), κάτι που αποδίδεται σε πιο ευνοϊκή αντίδραση των υπεροξυ ριζών στην περίπτωση της iPP. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις μεταξύ των δειγμάτων aPP και iPP υπάρχουν περισσότερες διαφορές από την τακτικότητα (π.χ. μοριακό βάρος, κρυσταλλικότητα και υπολείμματα καταλύτη), κάτι που καθιστά δύσκολο την επίδραση της [16].

Επιβραδυντἑς καὑσης

2.

Εξαιτίας των ικανοποιητικών ιδιοτήτων που διαθέτει το πολυπροπυλένιο όπως είναι οι μηχανικές αντοχές, η ευκολία στην επεξεργασία, η χημική αντίσταση απέναντι σε ισχυρούς διαλύτες, η σχεδόν μηδενική απορρόφηση υγρασίας, κ.ά., το πολυμερές αυτό είναι κατάλληλο για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών [1]. Λόγω της δομής του, που αποτελείται από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, το πολυπροπυλένιο είναι ένα εύφλεκτο υλικό που καίγεται ραγδαία χωρίς να αφήνει υπόλειμμα και επομένως αποτελεί πηγή καυσίμου για την έναρξη και την εξάπλωση πυρκαγιάς. Για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητη η ενίσχυση της πυρανθεκτικότητάς του, με τους λεγόμενους «επιβραδυντές καύσης» (flame retardants, FRs), που σκοπό έχουν τη μείωση της ευφλεκτότητας του πολυμερούς, επεμβαίνοντας με χημικό ή φυσικό τρόπο στη διεργασία της καύσης κατά το στάδιο της θέρμανσης, πυρόλυσης ή εξάπλωσης φλόγας [3].

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η χρήση επιβραδυντών καύσης για την περιστολή της ευφλεκτότητας του πολυμερούς (με ταυτόχρονη ελάττωση της παραγωγής καπνού και τοξικών αερίων) αποτελεί σημαντικό μέρος της παραγωγής του πλαστικού προϊόντος [3]. Στο κεφάλαιο αυτό, θα γίνει μια σύντομη αναφορά στο μηχανισμό της καύσης των πολυμερών, θα αναλυθούν οι μηχανισμοί επιβράδυνσης καύσης των πολυμερών και ορισμένες κατηγορίες επιβραδυντών καύσης.

2.1. Μηχανισμός καύσης των πολυμερών

Η καύση του πολυμερούς ξεκινάει με την έκθεσή του σε πηγή θερμότητας σε τέτοιο βαθμό ώστε να προκληθεί σχάση των δεσμών. Υπό την επίδραση έντονης θερμότητας παράγονται πτητικά κλάσματα τα οποία διαχέονται στον αέρα, αναμειγνύονται με το οξυγόνο και δημιουργούν το καύσιμο αέριο μείγμα. Το αέριο αυτό μείγμα μπορεί να ακολουθήσει δύο διαδρομές. Αν η θερμοκρασία φτάσει στο σημείο στο οποίο επιτυγχάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης καύσης, τότε απελευθερώνεται θερμότητα και το μείγμα αυταναφλέγεται, αλλιώς εφόσον υπάρχει εξωτερική πηγή ενέργειας (π.χ. σπινθήρας, φλόγα), το καύσιμο αναφλέγεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (σημείο ανάφλεξης). Σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου (πυρόλυση), λαμβάνει χώρα αποπολυμερισμός του υλικού. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από την παρουσία ατόμων οξυγόνου στην αλυσίδα, υπολείμματα καταλύτη ή οξείδωσης, καθώς και χημικοί παράγοντες όπως οι ασθενοί δεσμοί της αλυσίδας ειδικά στο τέλος που ευνοούν την έναρξη της αποσυμπίεσης των αντιδράσεων. Η σχάση ενός μακρομορίου επιτυγχάνεται με δύο τρόπους:

- με σχηματισμός ελευθέρων ριζών R₁-CH₂-CH₂-R₂ → R₁-CH_{2*} + *CH₂-R₂
 όπου η αντίδραση δεν σταματάει σε αυτό το στάδιο καθώς ξεκινάει αλυσιδωτή αντίδραση που μπορεί να συμβεί σε συνθήκες οξείδωσης ή όχι.
- με μετανάστευση ατόμων υδρογόνου για τον σχηματισμό δύο σταθερών μορίων εκ των οποίων το ένα έχει έναν ακόρεστο δεσμό R₁-CH₂-CH₂-CH₂-R₂ → R₁-CH=CH₂+CH₃-R₂.

Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στα πολυμερή τα οποία λιώνουν πριν ξεκινήσει η θερμική αποικοδόμηση. Συνήθως σε μικρή έκθεση στη θερμότητα το λιώσιμο του πολυμερούς προηγείται της ανάφλεξης το οποίο στάζει απομακρύνοντας της φλόγα από την επιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα πλεονεκτικό για την επιβράδυνση της καύσης χωρίς σχηματισμό υπολείμματος απανθρακώματος (char). Από την άλλη πλευρά σε μεγάλη έκθεση στη θερμότητα η ανάφλεξη μπορεί να συμβεί πριν θερμανθεί η επιφάνεια μέχρι ένα συγκεκριμένο βάθος ώστε να ρεύσει το λιωμένο υλικό και επομένως η ανάφλεξη είναι πιο εύκολη. Το σβήσιμο της φωτιάς στο πολυμερές εξαρτάται από τον μηχανισμό με τον οποίο γίνεται η θερμική αποικοδόμηση. Ενώ η ανάφλεξη του υλικού σχετίζεται κυρίως με την αρχική θερμοκρασία αποικοδόμησης, η σταθερότητα της καύσης εξαρτάται από την τάση του υλικού να σχηματίζει απανθράκωμα, το οποίο αποτελεί φυσικό εμπόδιο στη ροή θερμότητας από τη φλόγα στην επιφάνεια του πολυμερούς καθώς και εμπόδιο στη διάχυση αερίου στη φλόγα. [18].

2.2.1 Μηχανισμός καύσης αέριας φάσης

Κατά τον μηχανισμό καύσης αέριας φάσης, η θερμότητα που απελευθερώνεται συνήθως μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του επιβραδυντή καύσης. Με αυτό τον τρόπο, η θερμότητα που επιστρέφει στην επιφάνεια του πολυμερούς είναι επίσης μειωμένη και επομένως η πυρόλυση επιβραδύνεται ή τερματίζεται καθώς η θερμοκρασία της επιφάνειας μειώνεται. Το επιβραδυντικό καύσης στην αέρια φάση είναι συνήθως αλογόνα, τα οποία είναι πτητικά και επομένως φτάνουν στη φλόγα σε αέρια μορφή [19].

ατά την πυρόλυση παράγουν ενώσεις οι οποίες αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και παράγουν δεσμούς H_2 - O_2 , οι οποίοι διαδίδουν την καύση με αντίδρασεις διακλάδωσης. Από το "ψαλίδισμα" των πολυμερικών αλυσίδων προκύπτουν δραστικές ρίζες υδρογόνου (H*) οι οποίες αντιδρούν με το οξυγόνο (H*+ O_2 = OH*+O και O*+ H_2 = OH*+H*), δημιουργώντας ρίζες υδροξυλίου (OH*). Για κάθε άτομο υδρογόνου που καταναλώνεται παράγονται δύο ελεύθερες ρίζες. Καθώς η αντίδραση που προσφέρει την περισσότερη ενέργεια κατά την καύση είναι η OH* +CO=CO₂ +H* η οποία είναι έντονα εξώθερμη, η παραγωγή των δραστικών αυτών ριζών είναι μεγάλης σημασίας. Προκειμένου να περιοριστεί ή και να σταματήσει η καύση είναι απαραίτητο να περιοριστεί η διακλάδωση αλυσίδων των παραπάνω αντιδράσεων (πρώτες 2) [19].

Παρακάτω, αναλύεται ο γενικός μηχανισμός σχηματισμού των δραστικών ριζών κατά τη θερμο- οξειδωτική υποβάθμιση των πολυμερών.

'Εναρξη: RH —> R* + H*

Διακλάδωση: H* + O₂ -> OH + O*

Πρόοδος: OH* + CO -> H* + CO₂

Πρόοδος: ΟΗ* + H₂ -> H₂O + H*

Τερματισμός: H* + O₂ -> *HO₂ [20]

Τα προϊόντα άνθρακα που σχηματίζονται από το υδραλογόνο διαφεύγουν ως αιθάλη και καπνό στην αέρια φάση συμβάλλοντας έτσι στην ψύξη του συστήματος. Τα άτομα αλογόνου συνδέονται αλειφατικά ή αρωματικά στα επιβραδυντικά φλόγας. Ωστόσο επειδή οι αλειφατικές ενώσεις αλογόνου δεν είναι τόσο ανθεκτικές στη θερμότητα όσο οι αρωματικές η καταλληλότητα της χρήση τους εξαρτάται από το συγκεκριμένο πλαστικό υλικό καθώς και από τον τρόπο ενσωμάτωσής τους [21].

2.2.2 Μηχανισμός καύσης συμπυκνωμένης (στερεάς) φάσης

Η επιβράδυνση της καύσης με μηχανισμό συμπυκνωμένης φάσης (condensed phase), είναι πιο διαδεδομένη και περιλαμβάνει τη δημιουργία απανθρακώματος. Το απανθράκωμα μπορεί να δημιουργηθεί είτε από χημική αντίδραση μεταξύ του επιβραδυντή και του πολυμερούς είτε από φυσική κατακράτηση του πολυμερούς στην συμπυκνωμένη φάση είτε από κατάλυση και οξειδωτική αφυδρανογόνοση [18]. Ενώ τα επιβραδυντικά φλόγας που περιέχουν αλογόνο γίνονται ενεργά στην αέρια φάση, τα επιβραδυντικά φλόγας που περιέχουν φώσφορο επηρεάζουν κυρίως τις αντιδράσεις που προχωρούν στη συμπυκνωμένη φάση. Το επιβραδυντικό φλόγας μετατρέπεται με θερμική αποσύνθεση σε φωσφορικό οξύ, το οποίο στη συμπυκνωμένη φάση εξάγει νερό από το υπόστρωμα πυρόλυσης, προκαλώντας έτσι την απανθράκωση. Κατά τον μηχανισμό συμπυκνώμενης φάσης τα μη πτητικά πολυμερικά φωσφορικά οξέα που σχηματίζονται, αναστέλλουν τις αντιδράσεις πυρόλυσης παρέχοντας στο στρώμα άνθρακα που σχηματίζεται μια υαλώδη επικάλυψη. Αυτό το προστατευτικό στρώμα είναι ανθεκτικό ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, προστατεύοντας το στρώμα πολυμερούς από κάτω από το οξυγόνο και την ακτινοβολούμενη θερμότητα. Η έντονη απανθράκωση προάγεται από ενώσεις όπως η φωσφίνη, που έχουν σχηματιστεί επιπλέον του φωσφορικού οξέος στη ζώνη πυρόλυσης. Οι φωσφίνες μειώνουν το σχηματισμό CO και CO2 προς όφελος του C [21].

2.3. Μηχανισμός επιβράδυνσης καύσης των πολυμερών

Σκοπός των επιβραδυντών καύσης είναι να μειώσουν την θερμότητα που παρέχεται στο πολυμερές κάτω από το κρίσιμο επίπεδο για την σταθερότητα της φλόγας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μειώνοντας τον ρυθμό των χημικών ή φυσικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα ή περισσότερα από τα στάδια της καύσης [22].

Τα περισσότερα πολυμερή δεν παρουσιάζουν εγγενώς υψηλή πυρανθεκτικότητα και επομένως είναι αναγκαία η τροποποίησή τους, μέσω της ενσωμάτωσης σε αυτά επιβραδυντών καύσης, δηλαδή ουσιών (ή συστημάτων ουσιών), που θα τα καταστήσουν λιγότερο ρέποντα προς ανάφλεξη ή/και προς καύση. Οι επιβραδυντές καύσης δραστικού τύπου (reactive type) εισάγονται στην πολυμερική αλυσίδα είτε κατά τη σύνθεση των πολυμερών είτε μέσω χημικής αντίδρασης. Από την άλλη, οι ουσίες προσθετικού τύπου (additive type), οι οποίες είναι και οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες, αναμειγνύονται με τα πολυμερή και δεν αντιδρούν με αυτά παρά μόνο ενδεχομένως στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την έναρξη πυρκαγιάς.



Σχήμα 2.1: Μέθοδοι επιβράδυνσης της καύσης των πολυμερών [20]

Αναλόγως της φύσης τους, οι επιβραδυντές καύσης παρακωλύουν την καύση των πλαστικών μέσω φυσικών ή/και χημικών δράσεων. Στις φυσικές δράσεις περιλαμβάνονται:

- i. Δημιουργία προστατευτικής επικάλυψης. Το υλικό μονώνεται ενάντια στη θερμότητα, ενώ επίσης παρεμποδίζεται η δίοδος του οξυγόνου και αερίων που παράγονται κατά την αποδόμηση του πολυμερούς.
- ii. 'Εκλυση άκαυστων αερίων. Προξενείται αραίωση του μείγματος οξυγόνου/καύσιμων αερίων, μειώνοντας την πιθανότητα ανάφλεξης.
- iii.Προώθηση ενδόθερμων αντιδράσεων. Απορροφάται θερμότητα κατά τη διάσπαση του επιβραδυντή καύσης και έτσι επιτυγχάνεται ψύξη του πολυμερούς.

Οι χημικοί τρόποι δράσης περιλαμβάνουν την παρεμπόδιση των οξειδωτικών δράσεων στην αέρια φάση με δέσμευση των ελεύθερων ριζών οδηγώντας στην ελάττωση της θερμοκρασίας του συστήματος και τον περιορισμό της αποδόμησης του πολυμερούς. Ακόμα, μειώνοντας το ιξώδες τήγματος, ενισχύεται η ικανότητα του υλικού να «στάζει» (drip) κατά την καύση, και επομένως η απομάκρυνση του από το μέτωπο της φλόγας καθίσταται ευκολότερη. Τέλος, με τη δημιουργία ανθρακούχου υπολείμματος εις βάρος των καυσίμων αερίων σχηματίζεται επίστρωση που προφυλάσσει το υλικό από τη θερμότητα και το οξυγόνο [20].

2.4. Κατηγορίες επιβραδυντών καύσης

Ως επιβραδυντές καύσης χρησιμοποιούνταν κυρίως αλογονούχες ενώσεις (βρωμιούχες και χλωριούχες). Ωστόσο κατά την αποσύνθεση τους ευνοείται ο σχηματισμός σταθερών, βιοσυσσωρεύσιμων και τοξικών ενώσεων, όπως είναι οι διοξίνες και τα φουράνια, κάτι που καθιστά τη χρήση τους απαγορευτική και επομένως αναγκαία την αναζήτηση επιβραδυντών καύσης φιλικών προς το περιβάλλον. Η θέσπιση, μάλιστα, μίας σειράς από νόμους, κανονισμούς και ρυθμίσεις σε διεθνές και εθνικό επίπεδο επιβεβαιώνουν την πολιτική βούληση προς αυτήν την κατεύθυνση. Οι περιορισμοί αυτοί έχουν αυξήσει το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη διογκούμενων συστημάτων τα οποία κατά τη θέρμανση, σχηματίζουν ένα αφρώδες υπόστρωμα άνθρακα (διογκωμένο κάρβουνο) το οποίο προστατεύει το υποκείμενο υλικό από τη δράση της φλόγας, καθώς δρα ως μονωτής θερμότητας και ως φυσικό εμπόδιο στη μεταφορά οξυγόνου και προιόντων πυρόλυσης [23]. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση υδροξειδίων των μετάλλων καθώς και φωσφορούχων και αζωτούχων ενώσεων για την επιβράδυνση της καύσης των πλαστικών.

Στην πλειονότητα τους, οι παραπάνω ουσίες καθίστανται αποτελεσματικές σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις, με συνέπεια την αύξηση του κόστους της διεργασίας καθώς και την αλλοίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Επομένως, παρά την απαγόρευση της χρήσης τους, οι αλογονούχες ενώσεις καταλαμβάνουν ακόμη και σήμερα ένα σημαντικό μερίδιο της παγκόσμιας αγοράς, γεγονός που οφείλεται στην αποδοτικότητα τους. Αποσκοπώντας στη βελτίωση της υφιστάμενης κατάστασης, οι προσπάθειες της ακαδημαϊκής κοινότητας έχουν πλέον επικεντρωθεί στην ανάπτυξη και καθιέρωση εναλλακτικών τεχνολογιών για την ενίσχυση της πυρανθεκτικότητας (flame retardancy) των πολυμερών.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο μηχανισμοί επιβράδυνσης καύσης, ένας στη στερεά φάση που περιλαμβάνει τα διογκούμενα συστήματα (intumescent flame retardants, IFRs) και ένας στην αέρια φάση που περιλαμβάνει τις αλκοξυαμίνες (NOR-HAS) ή υποφωσφορώδη μέταλλα (hypophospites, phosphinates) με τη συνέργεια αλογονούχων ενώσεων.

2.4.1. Διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης (Intumescent Flame Retardants)

Παρόλο που οι αλογονούχοι επιβραδυντές καύσης παρουσιάζουν σταθερή απόδοση, εύκολη επεξεργασία και χαμηλό κόστος, οι συνέπειες που έχει η χρήση τους στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία, έχει οδηγήσει στην αναζήτηση μη αλογονούχων (halogen-free) επιβραδυντών καύσης όπως είναι τα διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης (intumescent flame retardants, IFRs). Τα IFR, λόγω της έλλειψης αλογονούχων, έχουν χαμηλή τοξικότητα, απουσία διοξινών και χαμηλή πυκνότητα καπνού σε περίπτωση ατυχήματος [23, 22].

Τα διογκούμενα συστήματα αποτελούνται από ενώσεις ικανές να προσφέρουν απανθρακωμένο υπόλειμμα και ενώσεις με σκοπό τη διόγκωση του, ώστε να αποκτήσει μορφή αφρού. Έτσι, λοιπόν, τα IFR αποτελούνται από τα εξής τρία συστατικά:

- ένα ανόργανο οξύ (acid source), είτε ελεύθερο, είτε σχηματιζόμενο insitu, με εφαρμογή θερμότητας, από κατάλληλη ένωση (όξινος καταλύτης)
- 2.μία ένωση υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και υδροξύλια (παράγοντας απανθράκωσης ή πηγή άνθρακα, carbon source) και
- 3.μια ένωση που περιέχει άζωτο, τυπικά μια αμίνη ή ένα αμίδιο (παράγοντας διόγκωσης, gas/spumific agent) [24].



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της δράσης ενός IFR συστήματος

Ο μηχανισμός δράσης των συστημάτων αυτών λειτουργεί ως εξής: Ο όξινος καταλύτης, με τη βοήθεια της θερμότητας, ευνοεί την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα, δημιουργώντας στρώματα
απανθρακώματος. Αδρανή πτητικά αέρια, που απελευθερώνονται από τον παράγοντα διόγκωσης, κατά τη θέρμανση και τη θερμική του αποικοδόμηση, προκαλούν τη διόγκωση του απανθρακώματος, στην οποία μπορεί να συμμετέχει και η θερμική αφυδάτωση και αποικοδόμηση της πηγής άνθρακα. 'Εχει επίσης, προταθεί ότι η αζωτούχος ένωση μπορεί να καταλύσει την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα. Τελικά, το μη εύφλεκτο και πορώδες σχηματιζόμενο απανθράκωμα προσφέρει θωράκιση και μόνωση στο υλικό από τη φλόγα, το οξυγόνο και τη μεταφορά θερμότητας [25].

Ο χημικός μηχανισμός της παραγωγής του απανθρακώματος παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις:

 $----CH-CH_2-OH+H+ -> ----CH-CH_2 + OH_2 +$

Οι αντιδράσεις αυτές αναπαριστούν την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα με τη βοήθεια του όξινου καταλύτη. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή του C=CH₂ στις άκρες της αλυσίδας του, τα οποία συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν το πλούσιο σε άνθρακα υπόλειμμα απανθρακώματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι τυχαία επιλογή ένωσης από καθεμία από τις τρεις κατηγορίες συστατικών των IFR, δεν εξασφαλίζει διόγκωση του μείγματος υπό την επίδραση φλόγας. Τα τρία συστατικά πρέπει να ταιριάζουν στη θερμική τους συμπεριφορά., δηλαδή θα πρέπει το ανόργανο οξύ να είναι διαθέσιμο για την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα, σε θερμοκρασία χαμηλότερη από εκείνη στην οποία προκύπτει η θερμική αποικοδόμηση ή η εξάτμισή της. Ακόμη, τα πτητικά αέρια του παράγοντα διόγκωσης, θα πρέπει να προκύπτουν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτές στις οποίες προκύπτει η απανθράκωση της πηγής άνθρακα, αλλά χαμηλότερες από τη θερμοκρασία στην οποία στερεοποιείται το τήγμα του απανθρακώματος, ώστε να λάβει χώρα η διόγκωση. 'Οσον αφορά στην ενσωμάτωση του διογκούμενου συστήματος στο πολυμερές, το IFR θα πρέπει να είναι ανθεκτικό στις θερμοκρασίες επεξεργασίας και μορφοποίησης του πλαστικού, χωρίς πρώιμη αποικοδόμηση. Τέλος, το πρόσθετο θα πρέπει να μην έχει σημαντικές επιπτώσεις στις επιθυμητές ιδιότητες του πολυμερούς [24].

2.4.2. Ακλοξυαμίνες

Το πολυπροπλένιο όπως προαναφέρθηκε, έχει ένα ευρή φάσμα εφαρμογών, όμως η υψηλή ευφλεκτικότητά του και η σχετικά κακή του σταθερότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία το καθιστά ακατάλληλο για εξωτερικές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό εισήχθησαν οι αλκοξυαμίνες ως επιβραδυντές καύσης, οι οποίες λειτουργούν και ως αδρανείς σταθεροποιητές της UV ακτινοβολίας με χαμηλή βασικότητα. Αυτό γίνεται με παρεμπόδιση της αμίνης Ν-αλκοξυ. Ο μηχανισμός δράσης των προσθέτων αυτών περιλαμβάνει την επιβράδυνση των αντιδράσεων αποικοδόμησης, κάτι που προσφέρει μακροχρόνια θερμική και φωτεινή σταθερότητα στο υλικό. Η χρήση σταθεροποιητών φωτός παρεμποδισμένης αμίνης δεν ήταν εύκολη, καθώς τείνουν να παρουσιάζουν μειωμένη απόδοση όταν συνδυάζονται με αλογονωμένα επιβραδυντικά καύσης. Έτσι ξεκίνησε η ανάπτυξη παραγώγων χαμηλής αλληλεπίδρασης σταθεροποιητών φωτός παρεμποδισμένης αμίνης όπου η ομάδα NH αντικαταστάθηκε με μια ομάδα NOR, δηλαδή, σταθεροποιητές φωτός με Ν-αλκοξυ παρεμποδισμένη αμίνη οι οποίοι αναφέρονται ως NOR-HAS. Η χρήση του HALS για την παροχή σταθερότητας στην υπεριώδη ακτινοβολία στις πολυολεφίνες έχει αποδειχθεί ότι έχει διπλό όφελος, καθώς παρέχουν επίσης κάποια επιβράδυνση φλόγας στις ίνες και τις μεμβράνες.

Οι πρώτοι που ανακάλυψαν οι αλκοξυαμίνες δρουν ως πιθανοί επιβραδυντές καύσης, χωρίς την χρήση άλλου επιβραδυντή, ήταν ερευνητές της εταιρίας Ciba Specialty Chemicals [26, 27]. Το πρώτο εμπορικό προϊόν βασισμένο στις αλκοξυαμίνες δημιουργήθηκε από τη Ciba με την ονομασία Flamestab NOR 116 και προσφέρει επιβράδυνση καύσης σε συγκεντρώση 1–5%. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί παρουσία βρωμιούχων ενώσεων όπως το δεκαβρωμοδιφαινυλοξείδιο. Υποστηρίζεται ότι το Flamestab NOR 116 μπορεί να αντικαταστήσει το τριοξείδιο του αντιμονίου ως συνεργιστικό για επιβραδυντικά φλόγας που περιέχουν αλογόνο ενώ προσφέρει καλύτερη δυνατότητα επεξεργασίας, χαμηλότερη πυκνότητα και βελτιωμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες [3].

Ο μηχανισμός δράσης βασίζεται στον σχηματισμό ριζών αλκυλίου (R·) και νιτροξυλίου (NO) ή ριζών αλκοξυλίου (RO·) και αμινυλίου (N·) κατά τη διάρκεια της θερμόλυσης σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C. Οι ρίζες αυτές διακόπτουν και καταστέλλουν την καύσης, με τις σχηματιζόμενες ρίζες στην αέρια φάση να δεσμεύουν αντίστοιχες ρίζες που προωθούν την καύση (Ο·, ΟΗ·, Η·), ενώ παράλληλα στη στερεά φάση προωθούν την αποικοδόμηση του πολυπροπυλενίου, προκαλώντας στάξιμο (dripping) (Σχήμα 2.3). Εναλλακτικά, οι αλκοξυαμίνες μπορούν να δράσουν συνεργιστικά με επιβραδυντές καύσης διογκούμενου συστήματος (IFRs), προσδίδοντας ρίζες στην αέρια φάση και αυξάνοντας κατά συνέπεια τη συνολική απόδοση του συστήματος IFR, οδηγώντας έτσι σε ένα μηχανισμό που εκτός από την στερεά φάση λειτουργεί συνεργιστικά και στην αέρια. Ωστόσο, υπέρμετρη συγκέντρωση NOR συνεπάγεται αυξημένη δημιουργία των ελεύθερων ριζών Ν· και RO·, οι οποίες επιταχύνουν τη σχάση του πολυπροπυλενίου με αποτέλεσμα την στάλαξη τήγματος (dripping). Σε αυτή την περίπτωση περιορίζεται η περαιτέρω βελτίωση της επιβραδυντικής απόδοσης του IFR [26, 27].



Σχήμα 2.3: Θερμόλυση της αλκοξυαμίνης [27]

2.4.3. Φωσφινικά πρόσθετα (Phosphinates)

Τα φωσφορικά πρόσθετα, τα οποία θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον, χρησιμοποιούνται επίσης ως επιβραδυντές καύσης για πολλά πολυμερή. Ωστόσο, η αποδοτικότητα της επιβράδυνσης καύσης διαφέρει ανάλογα με το πολυμερές με το οποίο συνδυάζονται, και γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται με πολυμερή που περιέχουν ετεροάτομα όπως οξυγόνο και άζωτο. Συγκεκριμένα, υπάρχουν τα φωσφινικά πρόσθετα (phosphinates) όπως είναι το υποφωσφορώδες αλουμίνιο (aluminum hypophosphite), το οποίο περιέχει συνεργιστικές ενώσεις σταξίματος, συγκεκριμένα το tetramethylenedibenzene και κάποια ένωση βρωμίου που λειτουργεί με μηχανισμό αέριας φάσης. Η επιβραδυντική καύση των ενώσεων βρωμίου μπορεί να ενισχυθεί με συνδυασμό με συνεργιστικά, όπως αντιμόνιο, κασσίτερο, οξείδια αργιλίου ή σιδήρου, φώσφορο και άζωτο. Ο μηχανισμός δράσης του προσθέτου περιλαμβάνει την αποσύνθεση του υποφωσφορώδες αλουμινίου, παράγοντας φωσφίνη (PH₃) και στη συνέχεια νερό (H₂O), αφήνοντας ως υπόλειμμα πυροφωσφορικό αλουμίνιο (Al₄(P₂O₇)₃) [43].

3. Πειραματικό μέρος

3.1. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο έρευνας, η οποία διεξάγεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών ΕΜΠ και αποσκοπεί στη μελέτη της επίδρασης δύο (2) διαφορετικών ειδών εμπορικών προσθέτων:

- επιβραδυντών καύσης (flame retardants) και
- ενώσεων, που ενισχύουν τη σταθερότητα των πολυμερών απέναντι στη θερμότητα και τη UV ακτινοβολία (UV/heat stabilizers).

σε εμπορική ποιότητα πολυπροπυλενίου. Στόχος είναι η ταυτόχρονη ενίσχυση των πολυμερών ως προς την πυρανθεκτικότητα και τη σταθεροποίησης τους στην ακτινοβολία και τη θερμότητα. Η παρούσα διπλωματική καλύπτει το πρώτο σκέλος της έρευνας, συνεπώς θα διερευνηθεί μόνο η ενσωμάτωση επιβραδυντών καύσης στο PP.

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, αρχικά μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα του πολυπροπυλενίου (PP) χωρίς την ενσωμάτωση κάποιου προσθέτου. Στη συνέχεια, αναπτύχθηκαν τρεις διαφορετικές συστάσεις πυρανθεκτικού PP, μέσω εκβολής σε δικόχλιο σύστημα και αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα της κάθε σύστασης για ως προς την πυρανθεκτικότητα κατά UL94. Κατόπιν μελετήθηκαν διάφορες φυσικομηχανικές ιδιότητες και συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες του PP αναφοράς. Έτσι μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα μέσω θερμο-σταθμικής ανάλυσης (TGA), οι θερμικές ιδιότητες και η οξειδωτική αποικοδόμηση μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), ο ρυθμός ροής τήγματος (MFR) και οι μηχανικές ιδιότητες με δοκιμές αντοχής στην κρούση και τον εφελκυσμό. Σε δεύτερο στάδιο, μελετήθηκε η επιταχυνόμενη θερμική γήρανση του PP αναφοράς (παρθένο υλικό) καθώς και των τριών συστάσεων πυρανθεκτικού PP, ώστε να προσδιοριστεί πιθανή γήρανση των ίδιων των προσθέτων αλλά και πιθανή επιρροή των επιβραδυντών καύσης στη γήρανση του PP. Για τις εξεταζόμενες συστάσεις παρασκευάστηκαν τόσο δοκίμια εφελκυσμού (dog – bones) όσο και δοκίμια πυρανθεκτικότητας κατά UL94. Η θερμική γήρανση πραγματοποιήθηκε σε φούρνο αέρα σε 2 διαφορετικές θερμοκρασίες, 110°C και 150°C, για 40 και 20 ημέρες αντίστοιχα. Σε κάθε δειγματοληψία αφαιρούνταν από το φούρνο 5 δοκίμια εφελκυσμού και 5 δοκίμια πυρανθεκτικότητας.

3.2. Πρώτες ύλες και προετοιμασία δειγμάτων

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ισοτακτικό ετεροφασικό συμπολυμερές (heterophasic co-polymer) πολυπροπυλένιο της εταιρίας Repsol (ISPLEN PB131N5E), το οποίο λόγω της χαμηλής ροής τήγματος (MFR 1.3 g/10 min βάσει κατασκευαστή) του είναι ιδανικό για μορφοποίηση πλαστικών σωλήνων μέσω εκβολής. Οι επιβραδυντές καύσης που εξετάζονται παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Εξετάστηκαν μη αλογονούχοι επιβραδυντές καύσης, με συνολική κατά βάρος περιεκτικότητα 2-25 %wt. Η ενσωμάτωση των επιβραδυντών καύσης στο PP πραγματοποιήθηκε σε δικόχλιο, ομόστροφο και συμπλεκόμενο εκβολέα με στοιχεία ανάμειξης (twin-screw, co-rotating, intermeshing with kneading elements extruder) της εταιρίας HAAKE Rheomex PTW-16 με χαρακτηριστικά L/D = 25. Οι εκβολές πραγματοποιήθηκαν υπό το ίδιο θερμοκρασιακό προφίλ 190-200-210-210-220°C από την τροφοδοσία προς τη μήτρα, ενώ οι στροφές ρυθμίστηκαν στα 50 rpm.

'Οσον αφορά το κομμάτι της μελέτης της επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης του παρθένου PP καθώς και των τριών συστάσεων πυρανθεκτικού PP, για την παρακολούθηση των μηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια εφελκυσμού (dogbones), διαστάσεων 115x25x2 mm³ και πλάτους 6 mm στο λαιμό, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.1.

	Χημική δομή	Μορφή	MB(g/mol)	Τήξη	Απώλεια βάρους TGA(%)
Flamestab NOR 116	Μονομερής Ν- αλκοξυαμίνη -> σχηματισμό ριζών	Λευκοί κόκκοι	2261	108-123	1% (260°C) 10%(285°C)
PPM Triazine HF	Τριαζίνη -> μόριο IFR (αζωτούχος FR)	Λευκή σκόνη	>2500	Δεν τήκεται (>290 ₀C)	<2% μἑχρι 300°C
Exolite AP422	Πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP) -> πηγή οξέος για FR	Λευκή σκόνη	-	-	5%(350°C) 10%(450°C) 20%(550°C)
Phoslite B114 A	Φωσφινικό αλουμίνιο +TMDBZN —>στάξιμο	Λευκή σκόνη	-	-	-

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά των εμπορικών επιβραδυντών καύσης βάσει των αντίστοιχων τεχνικών τους δελτίων (Technical Data Sheet, TDS)

Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, μέσω μόρφωσης με έγχυση (injection molding). Επιπλέον για την παρακολούθηση της πυρανθεκτικότητας κατά τη γήρανση χρησιμοποιήθηκα δοκίμια κάθετης καύσης κατά UL94 διαστάσεων 125x13x1.6 mm³, τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω μορφοποίησης με συμπίεση (compression molding) σε κατάλληλη θερμοπρέσσα του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών.



Εικόνα 3.1: Δοκίμιο dogbone που υπέστη επιταχυνόμενη θερμική γήρανση και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε σε δοκιμή για εφελκυσμό

3.3. Πειραματικἑς διατἁξεις

3.3.1. Θάλαμος θερμοστατικής ανάλυσης (TGA)

Η θερμοστατική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) χρησιμοποιήθηκε με στόχο τη μελέτη της θερμικής και θερμοοξειδωτικής σταθερότητας του πολυπροπυλενίου πριν και μετά την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης. Είναι τεχνική που καταγράφει τη μεταβολή της μάζας ενός δείγματος όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το κύριο μέρος του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο και για αυτό το λόγο το όργανο καλείται και θερμοζυγός (Εικόνα 3.2). Η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας των υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες.

Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία και λοιπά) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος.



Εικόνα 3.2: Τύποι θερμοζυγών [28]

Από τα αποτελέσματα της TG ανάλυσης είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν. Από τις δύο προαναφερθείσες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα, ενώ από τις τελευταίες μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί. Σε ένα τυπικό διάγραμμα TGA παρουσιάζεται η αλλαγή του βάρους (w) συναρτήσει της θερμοκρασίας και ο ρυθμός μεταβολής του βάρους (dw/dT). Κατά τη θερμική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς, παρατηρείται σημαντική απώλεια μάζας, και μάλιστα, αυτή μπορεί να είναι ενός ή πολλών σταδίων. Συνεπώς, η αποικοδόμηση μπορεί να καταγραφεί μέσω του TGA. Ως θερμοκρασία αποικοδόμησης ορίζεται συχνά η θερμοκρασία, όπου παρατηρείται η μέγιστη μεταβολή βάρους, και το σημείο αυτό καθορίζεται εύκολα από το γράφημα της πρώτης παραγώγου της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας (DTG). Σημαντικές παράμετροι στη θερμοσταθμική ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος [29].

Τα κύρια μέρη ενός σύγχρονου TG οργάνου είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων (instrument control) / επεξεργασίας δεδομένων (data handling). Τα συμπεράσματα από τις TG αναλύσεις βασίζονται στη μελέτη των TG θερμογραφημάτων (Σχήμα 3.1). Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης του. 'Ενα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TG γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού DTG. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου, είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανση του. Η καμπύλη αυτή βοηθά σημαντικά την ερμηνεία των καμπυλών TG, λύνοντας προβλήματα υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων. Από τη μελέτη των γραφημάτων προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού [30].



Σχήμα 3.1: Τυπικά διαγράμματα TGA [28]

Τέτοιες πληροφορίες είναι:

- Η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μεγίστου ρυθμού μεταβολής βάρους.
- Η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού μεταβολής βάρους υπολογίζεται εύκολα μια και είναι αυτή που αντιστοιχεί στο ακρότατο της DTG καμπύλης.

- Η απώλεια βάρους που συνοδεύει ένα στάδιο μεταβολής βάρους.
- Η απώλεια ή η αύξηση βάρους υπολογίζεται με αφαίρεση του βάρους του δείγματος, που αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης, από το βάρος που αντιστοιχεί στο σημείο λήξης της αντίδρασης [28, 30].

Στην παρούσα μελέτη, η θερμική και θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση μελετήθηκε μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης όργανο Mettler Toledo TGA/DSC 1HT. Περίπου 15-20mg δείγματος θερμάνθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 30-800°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, σε ατμόσφαιρα αζώτου. Ως θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης ορίστηκε η θερμοκρασία, στην οποία είχε σημειωθεί 5% απώλεια βάρους (Td5%), ενώ ως θερμοκρασία έναρξης αποικοδόμησης (Td), αυτή στην οποία παρατηρήθηκε ο μέγιστος ρυθμός απώλειας μάζας, από την πρώτη παράγωγο της καμπύλης TG (DTG). Το απανθράκωμα της αποικοδόμησης είναι το ποσοστό της μάζας του δείγματος, που έμεινε ως υπόλειμμα (residue), στους 800°C.

3.3.2. Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR Spectroscopy)

Από το 1945 η φασματοσκοπία υπέρυθρων (IR) έχει γίνει μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους για τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη της χημικής και φυσικής δομής των ενώσεων. Ειδικά στον τομέα των πολυμερών, είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για αναλυτικές και δομικές έρευνες. 'Ενα φάσμα υπερύθρων ενός δείγματος πολυμερούς παρέχει τις ακόλουθες ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τη χημική και φυσική δομή του υπό εξέταση πολυμερούς:

- Χημική φύση του πολυμερούς: τύπος και βαθμός διακλάδωσης, φύση ακραίων ομάδων, ακαθαρσίες κ.λπ.
- 2. Στερική τάξη: cis-trans ισομέρεια, στερεοκανονικότητα κ.λπ.
- 3.Διαμόρφωση: φυσική διάταξη αλυσίδας πολυμερούς, επίπεδη διαμόρφωση ζιγκζαγκ, διαμόρφωση έλικας κ.λπ.

4.Κρυσταλλικότητα: αριθμός αλυσίδων ανά μονάδα κυττάρου, διαμοριακές δυνάμεις κ.λπ.

Υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις για τη μελέτη και την ερμηνεία των φασμάτων IR των πολυμερών. Η εμπειρική ερμηνεία βασίζεται στην έννοια των σχεδόν ανεξάρτητα δονούμενων ατομικών ομάδων μέσα το μακρομόριο. Συλλέγει κυρίως πληροφορίες σχετικά με τη χημική φύση του πολυμερούς. Η θεωρητική επεξεργασία επικεντρώνεται στην πλήρη ανάλυση του φάσματος υπερύθρων ως προς τη δονητική συμπεριφορά και τις διαμοριακές δυνάμεις του πολυμερούς συστήματος. Ωστόσο, και οι δύο μέθοδοι έχουν τους περιορισμούς τους. Συνήθως γίνεται ένα συνδυασμός αυτών των μεθόδων, ωστε να ερμηνευτούν τα φάσματα IR των πιο περίπλοκων δομών [31].

'Οταν τα μόρια των ενώσεων εκτίθενται σε ακτινοβολία της οποίας το μήκος κύματος βρίσκεται εντός της περιοχής του υπέρυθρου φάσματος, τότε στο μόριο απορροφάται ένα μέρος της ακτινοβολίας και κατά συνέπεια της ενέργειας που αυτή φέρει. 'Ετσι, προκαλούνται διεγέρσεις μεταξύ των διαφόρων ενεργειακών σταθμών του μορίου. Οι διεγέρσεις αυτές περιλαμβάνουν δονήσεις και περιστροφές των δεσμών των ατόμων του μορίου. Το μόριο όμως, παρ' όλες τις διεγέρσεις που υπέστη, εξακολουθεί να παραμένει στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Η περιοχή του φάσματος (Εικόνα 3.3) στο οποίο εκτείνεται η υπέρυθρη ακτινοβολία είναι η περιοχή ανάμεσα στο ορατό έως τα μικροκύματα, δηλαδή από τα 0,75μm έως τα 1000μm, ή σε κυματαριθμούς είναι από 13300 cm⁻¹ εώς 10 cm⁻¹.



Εικόνα 3.3: Μήκη κύματος ακτινοβολιών

Αυτή η περιοχή της ακτινοβολίας υποδιαιρείται στις τρεις παρακάτω περιοχές:

- NIR (Near Infrared Spectroscopy): Είναι η περιοχή του εγγύς υπέρυθρου φάσματος η οποία εκτείνεται από 0,75μm έως 0,25μm του μήκους κύματος, ή σε κυματαριθμούς εκτείνεται από 13300 cm⁻¹ έως 4000 cm⁻¹.
- IR (Mid Infrared Spectroscopy): Είναι η θεμελιώδης περιοχή του υπέρυθρου φάσματος και βρίσκεται ανάμεσα στα εξής μήκη κύματος, από 2,5μm έως 1000μm, ή σε κυματαριθμούς από 4000 cm⁻¹ έως 400 cm⁻¹.
- FIR (Far Infrared Spectroscopy): Είναι η περιοχή του άπω υπέρυθρου φάσματος η οποία αφορά την περιοχή μηκών κύματος από 25μm έως 1000μm, ή σε κυματαριθμούς αφορά τιμές από 400 cm⁻¹ έως 10 cm⁻¹ [32].

Η περιοχή του υπερύθρου είναι μία περιοχή στην οποία κυρίως παρατηρούνται δονήσεις ή στρέψεις της δομής των μορίων. Η συνήθως χρησιμοποιούμενη περιοχή υπέρυθρης ακτινοβολίας κατά την φασματοσκοπία είναι η θεμελιώδης περιοχή (MIR) διότι η περιοχή αυτή φέρει την κατάλληλη ενέργεια η οποία χρειάζεται για να ενεργοποιήσει τα μόρια ώστε να προκληθούν δονήσεις στα άτομα τους. Για να φανούν οι υπέρυθρες απορροφήσεις σε ένα μόριο, πρέπει αυτό να διαθέτει ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό, όπως διπολική ροπή η οποία μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης. Αυτός είναι ο κανόνας επιλογής της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Δηλαδή, εάν δεν έχουμε μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου, τότε δεν απορροφάται υπέρυθρη ακτινοβολία και η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο φάσμα.

Οι αλληλεπιδράσεις της υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη μπορούν να κατανοηθούν καλύτερα σε συνδυασμό με τις αλλαγές που υφίσταται το μοριακό δίπολο που συσχετίζονται με δονήσεις και περιστροφές [32].

 Δονήσεις τάσης (stretching vibrations) οι οποίες παράγονται όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταξύ τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος του άξονα του δεσμού. Οι δονήσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μεμονωμένες, όπως συμβαίνει στον δεσμό Ο Η είτε συζευγμένες, όπως για παράδειγμα η ομάδα του μεθυλενίου. Οι συζευγμένες δονήσεις διακρίνονται σε συμμετρικές (symmetric stretching) και ασύμμετρες (asymmetric stretching).

- 2.Δονήσεις κάμψης (bending vibrations) οι οποίες χαρακτηρίζονται από μία συνεχή
- μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται στους εξής τέσσερις τύπους:
- Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations) οι οποίες παράγονται όταν δύο άτομα που είναι συνδεδεμένα με ένα κεντρικό άτομο κινούνται εμπρός πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (in-plane) και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.
- Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations) οι οποίες συμβαίνουν όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εμπρός και πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (in-plane) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
- Δονήσεις σείσης (wagging vibrations) οι οποίες παράγονται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εκτός του επιπέδου ισορροπίας (out-of plane) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
- Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations) οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν μία δομική μονάδα τριών ατόμων συστρέφεται γύρω από τον δεσμό σύνδεσης με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου εκτός του επιπέδου ισορροπίας (out-of-plane) [33].





3.3.3. Επιταγχυνόμενη θερμική γήρανση

Τα δοκίμια εφελκυσμού (dog-bones) (Εικόνα 3.1), του παρθένου πολυπροπυλενίου και των τριών συστάσεων του, υπέστησαν επιταχυνόμενη θερμική γήρανση σε φούρνο κυκλοφορίας αέρα, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Αρχικά μελετήθηκαν στους 150°C, για 20 ημέρες, στο διάστημα των οποίων πραγματοποιήθηκαν ενδιάμεσες δειγματοληψίες, στις 0, 5, 10, 20 ημέρες, ενώ σε δεύτερο πείραμα στους 110°C, για 40 ημέρες, στο διάστημα των οποίων πραγματοποιήθηκαν ενδιάμεσες δειγματοληψίες, στις 0, 5, 10, 20 και 40 ημέρες, ώστε να μελετηθεί η επίδραση της θερμότητας στην αποικοδόμηση των πολυμερών.

3.4. Χαρακτηρισμός δειγμἀτων

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων που μελετούνται προσδιορίζονται βασικές ιδιότητες των πολυμερών, όπως είναι οι ρεολογικές, θερμικές και μηχανικές. Οι ρεολογικές ιδιότητες σχετίζονται ἐμμεσα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς και προσδιορίζονται από το ρυθμό ροής τήγματος (MFR). Οι θερμικές ιδιότητες, δηλαδή η θερμοκρασία αποικοδόμησης, T_d και το σημείο τήξης, T_m, καθορίζονται μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), αντίστοιχα. Επιπλέον από το DSC προσδιορίζεται και η θερμοκρασία ἐναρξης οξειδωτικής αποικοδόμησης των υλικών (Oxidation Onset Temperature, OOT) Τέλος, για την εκτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιούνται δοκιμές αντοχής στον εφελκυσμό (tensile tests) από όπου προσδιορίζονται το μέτρο ελαστικότητας (Ε), η μέγιστη τάση (σ_{max}) και η επιμήκυνση στη θραύση (ε_{max}).

3.4.1. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η διάταξη DSC μελετά τη συμπεριφορά ενός δείγματος πολυμερούς, καθώς αυτό θερμαίνεται, σε ένα θερμοκρασιακό εύρος που ορίζεται από το χρήστη. Πιο συγκεκριμένα, σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται κατάλληλες κυψελίδες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5: η μία περιέχει το δείγμα και η άλλη, η κυψελίδα αναφοράς, είναι συνήθως κενή. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και οι υποδοχείς αρχίζουν να θερμαίνονται (ή να ψύχονται) με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό. Είναι προφανές ότι το καψίδιο που περιέχει το δείγμα απαιτεί περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Η ισχύς, που προσφέρεται σε κάθε κυψελίδα, ρυθμίζεται, ώστε να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης (ή ψύξης).



Εικόνα 3.5: Τυπικό διαγράμμα DSC [29]

Η καμπύλη DSC, που τελικά προκύπτει, αποτελεί τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας, που αποδίδεται στην κυψελίδα του δείγματος και στη -συνήθως κενή- κυψελίδα αναφοράς, συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας. Ο σχεδιασμός αυτός μετράει κατευθείαν τη ροή της θερμότητας σε J/s ή σε mW [28, 29].

Με την τεχνική αυτή, μπορεί να μετρηθεί σημαντικός αριθμός φυσικών ή χημικών αλλαγών σε ένα πολυμερές. Ενδόθερμες και εξώθερμες διεργασίες καταγράφονται ως κορυφές στα αντίστοιχα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα εμβαδά εκφράζουν την απορροφούμενη ή εκλυόμενη θερμότητα, αντίστοιχα, η οποία ανάγεται στη μάζα του δείγματος, που έχει χρησιμοποιηθεί. Σε αυτές τις αλλαγές περιλαμβάνονται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η θερμοκρασία (T_c) και ενθαλπία κρυσταλλώσεως (ΔH_c), η θερμοκρασία (T_m) και η ενθαλπία τήξης (ΔH_m) κρυσταλλικών πολυμερών και η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης (T_d). Επίσης, μπορούν να μελετηθούν χημικές αλλαγές, λόγω αντιδράσεων πολυμερισμού ή αντιδράσεων σκλήρυνσης ρητινών.

Κατά την θέρμανση ενός πολυμερούς, η τήξη αποτελεί μία θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης, η οποία είναι ενδόθερμη και αφορά μόνο στις κρυσταλλικές περιοχές. Επομένως, κατά την ανάλυση DSC, εντοπίζεται κορυφή, κατά την τήξη, λόγω της απότομης αύξησης ροής θερμότητας προς το αναλυόμενο δείγμα. Μέσω του υπολογισμού του εμβαδού της καμπύλης τήξης του δείγματος, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m), η οποία είναι ανάλογη της κρυσταλλικής μάζας του δείγματος. Επομένως, ο προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά μάζα προσδιορίζεται ως [29]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_o}$$

*100% όπου, ΔΗ_m, η απορροφούμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος ή ενθαλπία τήξης του δείγματος (J/g) και ΔΗ_o η ενθαλπία τήξης του αντίστοιχου ολοκρυσταλλικού υλικού (J/g). Στο πολυπροπυλένιο η ΔH_o είναι 207 J/g [5]. Στην παρούσα μελέτη, οι αναλύσεις DSC πραγματοποιήθηκαν για την εύρεση του σημείου τήξης και της κρυσταλλικότητας του παρθένου πολυπροπυλενίου. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο DSC 1 της Mettler Toledo. Οι μετρήσεις εκτελέστηκαν με ροή αζώτου, N₂, (20 mL/min) και υπό τις ακόλουθες συνθήκες:

- 30 -210°C, με ρυθμό 10°C/min και παραμονή στους 210°C για 2 min,
- 210 30°C, με ρυθμό 10°C/min και παραμονή στους 30°C για 2 min και
- 30 210°C, με ρυθμό 10°C/min [28, 29, 5].

Επιπλέον το DSC χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας έναρξης οξειδωτικής αποικοδόμησης (Oxidation Onset Temperature, OOT) των υπό εξέταση υλικών. Η OOT αποτελεί ένα γρήγορο και αξιόπιστο εργαλείο για τον προσδιορισμό της αντοχής ενός πολυμερούς στην οξείδωση και βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην περίπτωση των πολυολεφινών. Συγκεκριμένα, το προς εξέταση δείγμα θερμαίνεται από τους 30 έως τους 350°C σε περιβάλλον αέρα (οξειδωτικές συνθήκες) ροής 50 mL/min. Ως OOT θεωρείται η θερμοκρασία έναρξης εξώθερμης κορυφής, η οποία και αντιστοιχεί στην οξείδωση του υλικού [53].

3.4.2. Ρυθμός ροής τήγματος (MFR)

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων που μελετούνται προσδιορίζονται βασικές ιδιότητες των πολυμερών, όπως είναι η ρεολογία τους. Ένας διαδεδομένος τρόπος αποτίμησης της ρεολογικής συμπεριφοράς των πολυμερών είναι ο προσδιορισμός του ρυθμού ροής τήγματος (MFR), ο οποίος είναι ιδιότητα άμεσα σχετιζόμενη με το μοριακό βάρος. Το MFR μετρά την αντίσταση στη ροή, ενός τήγματος θερμοπλαστικού υλικού, σε ισόθερμες συνθήκες, που ωθείται από συγκεκριμένο φορτίο, μέσω ενός διαφράγματος καθορισμένων διαστάσεων. Πρακτικά, η τιμή του MFR αποτελεί την ποσότητα του υλικού, σε γραμμάρια, που περνάει από οπή συγκεκριμμένης διαμέτρου, σε χρονικό διάστημα 10 λεπτών (g/ 10min) και είναι κατά προσέγγιση, αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους του. Το αποτέλεσμα της μέτρησης του δείκτη ροής τήγματος είναι ένα σημείο (single- point test), που εκφράζει την αντίσταση στη ροή υπό την επίδραση συγκεκριμένου φορτίου [1, 29]. Οι κυριότεροι παράγοντες, που επηρεάζουν τη ρεολογική συμπεριφορά των τηγμάτων πολυμερών είναι:

- 1.Το μοριακό βάρος
- 2.Η θερμοκρασία
- 3.Η πίεση

Πιο συγκεκριμένα, αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους τήγματος και μάλιστα κατά τη σχέση: logn_p = 3.4 logM_w + K

'Οπου no, το ιξώδες, που αντιστοιχεί σε μηδενικό ρυθμό διάτμησης και Κ, εμπειρική σταθερά, που εξαρτάται από τη φύση του πολυμερούς και τη θερμοκρασία. Η παραπάνω εμπειρική εξίσωση ισχύει για τιμές μοριακού βάρους μεγαλύτερες μιας κρίσιμης τιμής, M_{cr}, και για σχετικά μονοδιάσπαρτα δείγματα (Mw/Mn)<2.

Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ελεύθερου όγκου, επομένως και των διαμοριακών αποστάσεων, με αποτέλεσμα τη μείωση του ιξώδους του τήγματος. Από την άλλη πλευρά, η επιβολή πίεσης μειώνει τον ελεύθερο όγκο και άρα τη μοριακή ευκινησία, οδηγώντας σε αύξηση του ιξώδους [29]. Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ροόμετρο εκβολής (Εικόνα 3.6), το οποίο αποτελείται από έναν χαλύβδινο κύλινδρο εκβολής, που καταλήγει σε διάφραγμα και θερμαίνεται από δύο κυλινδρικές ηλεκτρικές αντιστάσεις. Το πολυμερές φορτώνεται στον κύλινδρο και μετά προσαρμόζεται ένα έμβολο, που φέρει καθορισμένο βάρος. Τα πολυμερή που μετρήθηκαν ήταν τα δείγματα παρθένου πολυπροπυλενίου και των 3 συστάσεων του με τα πρόσθετα.

Αρχικά, η θερμοκρασία ορίζεται στο όργανο στους 230°C για όλα τα δείγματα. Στη συνέχεια, φορτώνεται στον κύλινδρο με το διάφραγμα ποσότητα πολυμερούς 3.5 – 3.7g. Τοποθετείται το έμβολο και το βάρος, 2.16 kg και στη συνέχεια σφραγίζεται η οπή του διαφράγματος για 6 λεπτά, ώστε να επέλθει τήξη του δείγματος, σε όλο τον όγκο του.



Εικόνα 3.6: Συσκευή MFR

Μετά το πέρας των 6 λεπτών, η οπή ελευθερώνεται και αφήνεται να εξωθηθεί το τήγμα, μέχρι η πρώτη χαραγή του εμβόλου να εισέλθει στον κύλινδρο. Το δείγμα, που έχει ήδη εξωθηθεί, απομακρύνεται και στη συνέχεια, συλλέγεται η ποσότητα, που εκβάλλεται, ανά τακτά χρονικά διαστήματα (π.χ. ανά 60 ή 30 s). Η συλλογή μπορεί να συνεχιστεί, μέχρι να εισέλθει στον κύλινδρο και η τελευταία χαραγή του εμβόλου. Μετά το πέρας της εκβολής του συνόλου του δείγματος, το όργανο καθαρίζεται και ζυγίζονται τα δείγματα, που λήφθηκαν κατά τη

μέτρηση. Λαμβάνεται ο μέσος όρος των μαζών των δειγμάτων, m, σε γραμμάρια και ανάγεται σε γραμμάρια ανά 10 λεπτά (g/10min) [29, 1].

3.4.3. Μηχανικές ιδιότητες

Προκειμένου να εκτιμηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των προς εξέταση υλικών, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αντοχής στον εφελκυσμό (tensile tests).Οι ιδιότητες εφελκυσμού ενός υλικού αποτελούν μέρος της διασφάλισης της ποιότητάς του και συνήθως μετρώνται κατά την ανάπτυξη νέων υλικών και διεργασιών. Χρησιμοποιούνται επίσης, για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός υλικού, με την αντοχή να είναι αυτή που μας ενδιαφέρει περισσότερο η οποία μπορεί να μετρηθεί είτε ως προς την τάση που απαιτείται για να προκαλέσει αισθητή πλαστική παραμόρφωση είτε ως προς τη μέγιστη τάση που μπορεί να αντέξει το υλικό. Ενδιαφέρον, επίσης, παρουσιάζει η ολκιμότητα του υλικού, η οποία είναι ένα μέτρο του πόσο μπορεί να παραμορφωθεί πριν την θραύση. Η χαμηλή ολκιμότητα σε μια δοκιμή εφελκυσμού συχνά συνοδεύεται από χαμηλή αντίσταση στη θραύση [34].

Η παραμόρφωση είναι το σύνολο των μετατοπίσεων όλων των σημείων ενός σώματος τέτοιων ώστε η γεωμετρία του σώματος να αλλάζει. Τάση και παραμόρφωση είναι μεγέθη άρρηκτα συνδεδεμένα και η σχέση τους παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης

Το υλικό φορτίζεται εφελκυστικά μέχρι το σημείο θραύσης. Στο Σχήμα 3.2 παρατηρούνται η ελαστική και ελαστοπλαστική περιοχή αρχικά, ενώ στη δεύτερη περιοχή όπου οι παραμορφώσεις είναι μεγαλύτερες το υλικό δεν επιστρέφει στην αρχική του θέση και οι παραμόρφωση που υπόκεινται το υλικό είναι μόνιμη. Κατά τις κατεργασίες παραμόρφωσης που εξετάζονται παρακάτω επιδιώκεται το υλικό να βρεθεί στη δεύτερη περιοχή, τη πλαστική έτσι ώστε η μεταβολή της παραμόρφωσης του να είναι μόνιμη.

Στις δοκιμές εφελκυσμού η τάση μετριέται καθώς το δείγμα υφίσταται παραμόρφωση με σταθερό ρυθμό. Η δοκιμή εφελκυσμού πραγματοποιείται σε δείγμα, το οποίο διαθέτει μια περιοχή ελαττωμένης διατομής (Εικόνα 3.1), η οποία είναι γνωστή ως «ενεργό μήκος», ώστε, όπως εξηγείται και παρακάτω, η πλαστική παραμόρφωση, και τελικά η θραύση του δείγματος, να προκύπτει σε αυτό το διάστημα. Τα άκρα, που διαθέτουν μεγαλύτερη διατομή δράττονται από τις αρπάγες του οργάνου και το δείγμα επιμηκύνεται παράλληλα προς τον μεγαλύτερο σε μήκος άξονα του, με σταθερό ρυθμό.

Αν το υλικό έχει ένα πολύ καλά ορισμένο σημείο διαρροής, το ελαστικό όριο, το όριο αναλογίας και το όριο διαρροής είναι ουσιαστικά ίδια. Με άλλα λόγια, το υλικό συμπεριφέρεται ελαστικά και γραμμικά σε όλη τη διάρκεια που η τάση μένει κάτω από το όριο διαρροής. Μόλις όμως φτάσει το όριο διαρροής, αρχίζει η διαρροή, και όταν το φορτίο αφαιρεθεί, η τάση και η παραμόρφωση ελαττώνονται με γραμμικό τρόπο. Το γεγονός ότι η ε δεν επιστρέφει στο μηδέν μετά την άρση του φορτίου σημαίνει ότι έχει λάβει χώρα μια παραμένουσα ή πλαστική παραμόρφωση του υλικού. Για τα περισσότερα υλικά, η πλαστική παραμόρφωση εξαρτάται, όχι μόνο από τη μέγιστη τιμή που παίρνει η τάση, αλλά και από το πόσος χρόνος έχει περάσει πριν αρθεί το φορτίο [35].

'Οσο συνεχίζεται η επιμήκυνση του δείγματος στην περιοχή της πλαστικής παραμόρφωσης, αυτό σκληραίνει (work-hardening) και η κλίση της καμπύλης τάσης – επιμήκυνσης αυξάνεται.

Σε πολυμερικά δείγματα, αυτό συμβαίνει λόγω προσανατολισμού και επανακρυστάλλωσης των μακρομορίων. Στο σημείο της μέγιστης τάσης, το δείγμα σπάει ή παρουσιάζει αστάθεια στη συνεχόμενη ομοιόμορφη παραμόρφωση. Μία περιοχή του ενεργού μήκους, όπου το δείγμα παρουσιάζει τοπικά λέπτυνση (necking), χαρακτηρίζει την αστάθεια, που περιγράφτηκε.

Το τυπικό δείγμα (Εικόνα 3.1) για τη δοκιμή στον εφελκυσμό διαθέτει διευρυμένα άκρα ή λαβές, στα οποία εφαρμόζουν οι αρπάγες του οργάνου. Το σημαντικό μέρος του δείγματος είναι το ενεργό μήκος. Η διατομή του ενεργού μήκους είναι μειωμένη, σε σχέση με αυτές των άλλων περιοχών του δείγματος, έτσι ώστε η παραμόρφωση και η θραύση να επέλθει σε αυτή την περιοχή. Το ενεργό μήκος είναι η περιοχή, στην οποία πραγματοποιούνται οι μετρήσεις και βρίσκεται στο κέντρο της περιοχής με τη μειωμένη διατομή. Οι αποστάσεις μεταξύ των άκρων της περιοχής του ενεργού μήκους και των λαβών του δείγματος πρέπει να είναι αρκετά μεγάλες, ώστε τα διευρυμένα άκρα των λαβών να μην περιορίζουν την παραμόρφωση στο ενεργό μήκος και το ενεργό μήκος θα πρέπει να είναι μεγάλο, σε σχέση με τη διατομή του. Σε περίπτωση που αυτό δε συμβαίνει, η εφαρμογή τάσης θα είναι πιο περίπλοκη από απλό εφελκυσμό. Η δοκιμή στον εφελκυσμό, λοιπόν, περιλαμβάνει την τοποθέτηση του δείγματος στο όργανο μέτρησης και στη συνέχεια την εφελκυστική του παραμόρφωση. Η εφελκυστική δύναμη καταγράφεται συναρτήσει της αύξησης του ενεργού μήκους. Τέτοια διαγράμματα θα ήταν μικρής αξίας, αν δεν ήταν κανονικοποιημένα με τις διαστάσεις του δείγματος [34, 13].

Η τάση σ, ορίζεται ως:
$$\sigma = \frac{F}{A_o}$$

όπου, F, η δύναμη εφελκυσμού και A_o, το εμβαδόν διατομής του δοκιμίου.

Η παραμόρφωση, ε, ορίζεται ως: $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_o}$

όπου, L₀, το αρχικό ενεργό μήκος και ΔL, η μεταβολή του (L - L₀,).

Έτσι, προκύπτει το διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (Σχήμα 3.2). Το πλεονέκτημα της καμπύλης τάσης – παραμόρφωσης έναντι της καμπύλης δύναμη – επιμήκυνση είναι ότι η πρώτη είναι ανεξάρτητη των διαστάσεων του δείγματος.

Για τα περισσότερα υλικά, το αρχικό τμήμα της καμπύλης σ – ε είναι γραμμικό. Η κλίση της γραμμικής αυτής περιοχής ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο Young:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των τριών συστάσεων του πολυπροπυλενίου με τα πρόσθετα, κατά την επιταχυνόμενη θερμική τους γήρανση, και συγκρίθηκαν με τις μηχανικές ιδιότητες, πριν τη γήρανση καθώς και τις ιδιότητες του εμπορικού PP. Η αρχική απόσταση μεταξύ των αρπάγων ήταν 105 mm, και η ταχύτητα εφελκυσμού των δοκιμίων ήταν 50 mm/min. Τα δείγματα είχαν ύψος 160 mm, ενώ στην περιοχή του ενεργού μήκους, το πλάτος ήταν 13 mm και το πάχος 3 mm.

3.4.4. Δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL-94

Το πολυπροπυλένιο κατά τη καύση του απελευθερώνει μεγάλο ποσό θερμότητας, ενώ στο τέλος απομένουν ελάχιστα ή μηδενικά υπολείμματα. Εμφανίζει υψηλή θερμότητα καύσης και χαμηλό δείκτη οξυγόνου (limited oxygen number, LOI). Ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας είναι από τις σημαντικότερες μεταβλητές που υπολογίζεται κατά τη μελέτη αναφλεξιμότητας των υλικών. Ακόμα μία μέθοδος που μπορεί να προσδιορίζει την ευφλεκτότητα ενός δείγματος είναι η δοκιμή UL94. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό της αντίσταση των πολυμερών στη φλόγα [1].

Η απόδοση του επιβραδυντικού φλόγας στις τρεις συστάσεις πυρανθεκτικού PP, αξιολογείται σύμφωνα με τη δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL 94 (ASTM D635-98), με τη χρήση κατάλληλων δοκιμίων που παρήχθησαν με θερμή συμπίεση (compression molding). Με τη μέθοδο αυτή μετά την υποβολή φλόγας στο δοκίμιο, υπό πρότυπες συνθήκες, καταγράφεται ο χρόνος καύσης (burning time). Βάση του χρόνου αυτού και γενικά της συμπεριφοράς του υλικού στην επιβολή φλόγας, κατατάσσεται το δείγμα σε μία από τις ακόλουθες κατηγορίες: V-0, V-1, V-2 με το V-0 να αντιστοιχεί στην καλύτερη αντίσταση στη φλόγα. Αν τα αποτελέσματα δεν είναι εντός των αποδεκτών προδιαγραφών το δείγμα χαρακτηρίζεται ως εκτός κατάταξης (not classified, NC). Η δοκιμή UL94 αξιολογεί τόσο το χρόνο καύσης του δείγματος όσο και το αν στάζει (dripping) το προς εξέταση δοκίμιο.

- Διαστάσεων δοκιμίων: 125 x 13 x 1.6 mm³
- Ύψος φλόγας: 20 mm
- Χρόνος εφαρμογής φλόγας: 2 x 10 s

Ο δεύτερος χρόνος εφαρμογής της φλόγας ξεκινάει με την ολοκλήρωση της καύσης από την πρώτη επιβολή φλόγας. Συνολικά 10 δείγματα (2 σετ των 5) υποβάλλονται στη δοκιμή ανά πάχος. Πέντε από κάθε πάχος ελέγχονται.

Το δοκίμιο είναι τοποθετημένο με το μεγάλο άξονα κατακόρυφο και στηρίζεται έτσι ώστε το κάτω άκρο του να βρίσκεται 10 mm πάνω από το σωλήνα Bunsen. Μπλε φλόγα 20 mm εφαρμόζεται στο κέντρο του κάτω άκρου για 10sec. Σε περίπτωση που η καύση σταματήσει μέσα σε 30 δευτερόλεπτα, η φλόγα εφαρμόζεται ξανά για άλλα 10 sec. Εάν τα δείγματα στάζουν, το υλικό που αποσπάται πρέπει να αφήνεται να πέσει σε στρώμα μη επεξεργασμένου χειρουργικού βαμβακιού που τοποθετείται 300 mm κάτω από το δείγμα. Αν παρατηρηθεί ανάφλεξη του βαμβακιού τότε ακόμα και αν ο χρόνος καύσης είναι μηδενικός το δείγμα κατηγοριοποιείται ως V2. Αντίστοιχα αν παρατηρηθεί στάξιμο που δεν οδηγεί σε ανάφλεξη του βαμβακιού τότε η κατάταξη αποδίδεται μόνο από το χρόνο καύσης. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι προδιαγραφές της κάθε κατηγορίας.



Σχήμα 3.3: Πειραματική διάταξη της δοκιμής UL94 [36]

Η αξιολόγηση γίνεται ως εξής:

- UL-94 V-0: Κάθε δείγμα δεν πρέπει να καίγεται με φλεγόμενη καύση για περισσότερο από 10 δευτερόλεπτα μετά από οποιαδήποτε εφαρμογή δοκιμαστικής φλόγας και ο συνολικός χρόνος καύσης δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 50 δευτερόλεπτα για κάθε σετ 5 δειγμάτων. Δεν επιτρέπονται σταγόνες που θα προκαλέσουν ανάφλεξη στο βαμβάκι.
- UL-94 V-1: Κάθε δείγμα δεν πρέπει να καίγεται με φλεγόμενη καύση για περισσότερο από 30 δευτερόλεπτα μετά από οποιαδήποτε εφαρμογή δοκιμαστικής φλόγας και ο συνολικός χρόνος καύσης δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 250 δευτερόλεπτα για κάθε σετ 5 δειγμάτων. Δεν επιτρέπονται σταγόνες που θα προκαλέσουν ανάφλεξη στο βαμβάκι.

 UL-94 V-2: Κάθε δείγμα δεν πρέπει να καίγεται φλεγόμενη καύση για περισσότερο από 30 δευτερόλεπτα μετά από οποιαδήποτε εφαρμογή δοκιμαστικής φλόγας και ο συνολικός χρόνος καύσης δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 250 δευτερόλεπτα για κάθε σετ 5 δειγμάτων. Επιτρέπονται ανάφλεξη του βαμβακιού από τα σταγονίδια [37].

Κριτήρια	V-0	V-1	V-2
Χρόνος καύσης δοκιμίου για 1η + 2η επιβολή φλόγας (s)	<10	<30	<30
Συνολικός χρόνος καύσης σετ 5 δοκιμίων (s) -> <50	<50	<250	<250
Συνολικός χρόνος καύσης δοκιμίου μετά τη 2η επιβολή φλόγας (s)	<30	<60	<60
Τα σταγονίδια προκαλούν ανάφλεξη στο βαμβάκι	Όχι	Όχι	Ναι
Πλήρης καύση δείγματος (μέχρι το πάνω άκρο στήριξης)	Όχι	'Οχι	Όχι

Πίνακας 3.2: Σύνοψη κριτηρίων κατάταξης στις κατηγορίες V-0, V-1, V-2 της δοκιμής UL94 [36]

4. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

4.1. Παρθένο πολυμερές ΡΡ

Το πολυπροπυλένιο αναφοράς (ISPLEN PB131N5E, Repsol), παραλαμβάνεται σε μορφή pellets, και αρχικά ταυτοποιείται μέσω FT-IR φασματοσκοπίας. Εν συνεχεία, προσδιορίζεται ο ρυθμός ροής τήγματος (MFR) καθώς και το σημείο τήξης (T_m), η κρυσταλλικότητα (X_c) μέσω DSC. Επίσης για τη μελέτη της θερμικής και θερμο – οξειδωτικής αποικοδόμησης του παρθένου υλικού καθώς και των ενισχυμένων με επιβραδυντές καύσης υλικών, πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10°C/min, με ροή αζώτου. Το εύρος της θερμοκρασίας ήταν 30-600°C.

Αρχικά πραγματοποιείται, χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης με φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) (Σχήμα 4.1) ώστε να ταυτοποιηθεί η δομή του PP και να προσδιοριστούν οι χαρακτηριστικές κορυφές του. Σύμφωνα με τη βιβλιοθήκη του οργάνου, η οποία περιέχει φάσματα αναφοράς ομοπολυμερούς PP, η ταύτιση είναι της τάξης του 94% και αυτή η μικρή απόκλιση οφείλεται στο ότι η πρώτη ύλη είναι συμπολυμερές PP με αιθυλένιο.

Από το παραληφθέν φάσμα εκπομπής ταυτοποιούνται οι έξης κορυφές: στα 808, 973, 997 cm⁻¹ οι δονήσεις τάσης του δεσμού C-C, στα 840 cm⁻¹ οι δονήσεις rocking των δεσμών C-H, CH₃ στα 1166 cm⁻¹ οι δονήσεις αιώρησης του δεσμού C-H, στα 1376, 1456 cm⁻¹ οι δονήσεις συμμετρικής κάμψης του δεσμού CH₃, στα 2868 και 2876 cm⁻¹ οι δονήσεις τάσης του δεσμού CH₃ και τέλος στα 2917 και 2949 cm⁻¹ οι δονήσεις ασύμμετρης τάσης των δεσμών CH₂ και CH₃ αντίστοιχα [44]. Αυτό το φάσμα του PP θα χρησιμοποιηθεί ως φάσμα αναφοράς για σύγκριση με τις συστάσεις πυρανθεκρικού PP που αναπτύχθηκαν.



Σχήμα 4.1: Φάσμα εκπομπής FT-IR του PP αναφοράς.

Αναφορικά με το MFR, αυτό προσδιορίστηκε μετά από επαναληπτικές μετρήσεις στα 1.34 g/10 min, τιμή πολύ κοντινή με την αντίστοιχη που δίνει ο κατασκευαστής στο τεχνικό δελτίο του PP (1.3 g/10 min). Το γεγονός αυτό αποτελεί και μία διακρίβωση για την ικανότητα μέτρησης του οργάνου του Εργαστηρίου.

Αναφορικά με τις θερμικές ιδιότητες μέσω DSC (Σχήμα 4.2) για το PP αναφοράς, φαίνεται ότι πρόκειται για ομοιογενές υλικό αφού και οι δύο επαναλήψεις έδωσαν ταυτόσημες καμπύλες ροής θερμότητας.



Σχήμα 4.2: Γράφημα DSC και TGA για το PP αναφοράς

Παρατηρείται μία ενδόθερμη κορυφή τήξης στους ~167°C, ενώ η κρυσταλλικότητα υπολογίστηκε στο ~28%, σχετικά χαμηλή για ένα ισοτακτικό PP. Ο προσδιορισμός του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (*T*_g) δεν ήταν εφικτός, παρόλη τη χαμηλή προσδιορισθείσα X_c, ακόμα και αν δοκιμάστηκαν θερμοκρασίες έναρξης από τους -70 °C.

Αντίστοιχα από την TGA ανάλυση και πάλι παρατηρείται η υψηλή ομοιογένεια του υλικού αφού η επαναληψιμότητα των καμπυλών είναι τέλεια. Η έναρξη της αποικοδόμησης (T_{d5%}) προσδιορίστηκε στους ~392 °C, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_d) στους ~ 434°C. Η αποικοδόμηση που παρατηρήθηκε ήταν ενός σταδίου και αντιστοιχεί στη θερμική διάσπαση των αλυσίδων του πολυμερούς. Το υπόλειμμα στους 600°C είναι πολύ χαμηλό, της τάξης του 1% και αποδεικνύει ότι το PP πράγματι αποτελεί ένα πολύ εύφλεκτο υλικό το οποίο δύναται να καεί πλήρως.

Οι τιμές από τη θερμική ανάλυση του PP αναφοράς συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1.

DSC (30-210°C @10°C/min) 2η Θέρμανση			
T _m (°C)	167.0 ± 0.2		
ΔH _m (J/g)	58.0 ± 5.2		
X _c (%)	27.8 ± 2.5		
TGA (30-600°C @ 10°C/min)			
T _{d5%} (°C)	391.7 ± 0.0		
T _d (°C)	433.5 ± 1.2		
Residue (%)	1.1 ± 0.1		
MFR (230°C, 2.16 kg)			
MFR (g/10min)	1.34 ± 0.01		

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα αναλύσεων των DSC/TGA/MFR για το PP

PP ISPLEN PB131N5E

4.2. Επιβραδυντές καύσης

4.2.1. Exolit AP 422

Το Exolit AP 422, της εταιρίας Clariant, είναι διασταυρωμένο πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP), με χημικό τύπο [NH₄PO₃]_n, n>1000. Χρησιμοποιείται στα διογκώσιμα συστήματα επιβράδυνσης καύσης, ως όξινος καταλύτης (acid source), για την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα [41].



Σχήμα 4.3: Δομή μορίου Exolit AP 422 [40]

Η αποδόμηση του Exolit AP 422 πραγματοποιείται σε 2 στάδια (Σχήμα 4.4). Κατά το πρώτο στάδιο το APP διασπάται σε αμμωνία (NH₃) και πολυφωσφορικό οξύ (HPO₃)_n, με την απώλεια βάρους να αντιστοιχεί στην αμμωνία που διαφεύγει στην αέρια φάση. Η παρουσία της αμμωνίας μπορεί να προκαλέσει διόγκωση στο μετέπειτα σχηματισθέν απανθράκωμα και άρα το APP δύναται να παίξει το ρόλο και της πηγής διόγκωσης (gas source).



Σχήμα 4.4: Γράφημα TGA για το Exolit AP 422

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά	αποικοδόμησης του	Exolit AP422
-----------------------------	-------------------	--------------

T _{d5%} (°C)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	T _{d3} (°C)	R(%)
318.3 ± 4.0	321.5 ± 0.2	609.5 ± 7.3	n.d	21.4 ± 5.2

Κατά το 2° στάδιο και σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500°C γίνεται απελευθέρωση φωσφορικού, πολυφωσφορικού και μεταφωσφορικού οξέος. Στους 600°C, παρουσιάζει την υψηλότερη ποσότητα υπολείμματος (~21%), σε σχέση με τους άλλους επιβραδυντές καύσης, υποδεικνύοντας ότι είναι ένα πρόσθετο με υψηλή δυνατότητα δημιουργίας απανθρακώματος και άρα δρα στη στερεά φάση. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της αποικοδόμησής του. 'Οπως αναφέρθηκε και στο 2ο κεφάλαιο, ο όξινος καταλύτης, θα πρέπει να είναι διαθέσιμος για την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα, σε θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτήν στην οποία προκύπτει η θερμική αποικοδόμησή του.

Ξεκινώντας από το πολυ(φωσφορικό αμμώνιο) Exolit AP422 (Σχήμα 4.5), οι κύριες κορυφές που ταυτοποιούνται είναι οι εξής: στην περιοχή 3200-3000 cm⁻¹ φαίνονται οι συμμετρικές δονήσεις τάσης της ομάδας NH₄+, στα 1421 cm⁻¹ η δόνηση κάμψης της ομάδας NH+, στα 1243 cm⁻¹ οι δονήσεις τάσης της ομάδας P=O, στην περιοχή 1100-850 cm⁻¹ οι δονήσεις τάσης του δεσμού P-O-P και στα 544 cm⁻¹ η ασύμμετρη δόνηση παραμόρφωσης της ομάδας PO₄ [45, 46, 47].



Σχήμα 4.5: Φάσμα εκπομπής FT-IR του προσθέτου Exolit AP422.

4.2.2. Flamestab NOR 116

To Flamestab NOR 116, της εταιρίας BASF, αποτελεί μια μονομερή Ναλκοξυαμίνη (Nalkoxy hindered amine, NOR HAS), η οποία δρα ως επιβραδυντής καύσης, αλλά και ως σταθεροποιητής της UV ακτινοβολίας σε πολυολεφίνες. Δείχνει αποτελεσματικότητα σε ίνες και φιλμ πολυολεφινών, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξης του 1% [38].



Σχήμα 4.6: Δομή του Flamestab NOR 116 [26]

Δρα παράγοντας ρίζες οι οποίες με τη σειρά τους δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες που προωθούν τη φλόγα (Κεφάλαιο 2.4.2), παρεμποδίζοντας, έτσι τις οξειδωτικές δράσεις, που συμβαίνουν κατά την καύση. Στο Σχήμα 4.7 φαίνεται η αποικοδόμηση του Flamestab NOR116 σε αδρανείς συνθήκες.



Σχήμα 4.7: Γράφημα TGA για το Flamestab NOR 116

Η αποικοδόμηση του Flamestab NOR 116, με ροή αζώτου γίνεται σε 2 στάδια και έχει τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

, , ,	• • • •		
T _{d5%} (°C)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	R(%)
261.9 ± 2.1	277.3 ± 0.9	425.6 ± 2.1	2.4 ± 1.5

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά αποικοδόμησης του Flamestab NOR116

'Οπου, Τ_{d5%}, η θερμοκρασία στην οποία το βάρος του δείγματος έχει ελαττωθεί κατά 5% και Τ_d, η θερμοκρασία, στην οποία παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός της αποικοδόμησης. Κατά το πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η σχάση του νιτροξυ-αιθέρα σχηματίζοντας ρίζες Ν·, ΝΟ·, R·, RO· (Κεφάλαιο 2.4.2), ενώ κατά το δεύτερο λαμβάνει η χώρα η θερμική διάσπαση των αλυσίδων του προσθέτου, αφήνοντας υπόλειμμα ~1,5%. Αυτό αποδεικνύει ότι το παρόν πρόσθετο δρα κυρίως στην αέρια φάση, με μηδενική δυνατότητα σχηματισμού απανθρακώματος.

Εν συνεχεία, μελετήθηκε το φάσμα του προσθέτου Flamestab NOR 116 (Σχήμα 4.8) στο οποίο εντοπίζονται και ταυτοποιούνται οι εξής κορυφές: στα 2928 και 2855 cm⁻¹ οι δονήσεις τάσης της ομάδας N-H, στα 1527 cm⁻¹ η δόνηση τάσης της ομάδας N-O, στα 1471 και 1422 cm⁻¹ οι δονήσεις κάμψης της ομάδας C-H, στα 993 cm⁻¹ η δόνηση κάμψης της της μονο-υποκατεστημένης ομάδας C=C, στα 810 cm⁻¹ η δόνηση κάμψης της τριυποκατεστημένης ομάδας C=C και στα 724 cm⁻¹ οι δονήσεις κάμψης της υποκατεστημένης ομάδας C-H [50, 51, 52].



Σχήμα 4.8: Φάσμα εκπομπής FT-IR του προσθέτου Flamestab NOR 116.

4.2.3. PPM Triazine HF

Το PPM Triazine HF της εταιρίας MCA, αποτελεί ένα πολυμερικό, δευτερεύον συστατικό για συστήματα επιβράδυνσης καύσης με διόγκωση (IFRs), που περιέχει κυρίως ἀνθρακα και άζωτο και δρα κυρίως ως πηγή ἀνθρακα (carbon source). Αποτελείται από δακτυλίους τριαζίνης, πιπεραζίνης και μορφολίνης. Το μεγάλο του μοριακό βάρος (2755 g/mol) αποτρέπει τη μετανάστευσή του από την πολυμερική μήτρα [39].



Σχήμα 4.9: Δομή μορίου PPM Triazine HF [40]
Η αποδόμηση του, πραγματοποιείται σε ένα στάδιο όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.10, το οποίο αντιστοιχεί στην θερμική διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας του προσθέτου. Παρατηρείται ότι και αυτό αφήνει υπόλειμμα ~16% άρα ομοίως με το προαναφερθέν APP είναι ένα πρόσθετο που έχει υψηλή δυνατότητα σχηματισμού απανθρακώματος. Τα 2 πρόσθετα Exolit AP422 και PPM Triazine HF θα αντιδράσουν ώστε να σχηματίσουν το απανθράκωμα. Το APP ως όξινος καταλύτης θα αφυδατώσει την PPM Triazine HF και μέσω αντιδράσεων εστεροποίησης θα σχηματιστεί το θερμικά σταθερότερο απανθράκωμα, το οποίο θα αποτελέσει φράγμα για τη διείσδυση της φλόγας και του οξυγόνου, οδηγώντας έτσι στον τερματισμό της καύσης.



Σχήμα 4.10: Γράφημα TGA για το PPM Triazine HF

Η αποικοδόμηση του PPM Triazine HF πραγματοποιείται σε 1 στάδιο και στον Πίνακα 4.4 φαίνονται τα χαρακτηριστικά του.

T _{d5%} (°C)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	T _{d3} (°C)	R(%)
351.7 ± 7.2	466.2 ± 1.9	n.d	n.d	16.2 ± 1.8

Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά αποικοδόμησης του PPM Triazine HF

Η ορθή δράση του συστήματος επιβράδυνσης καύσης επιβάλλει, αρχικά, την κατάλυση της αντίδρασης αφυδάτωσης της πηγής άνθρακα από τον όξινο καταλύτη, και σε υψηλότερη θερμοκρασία τη δράση της πηγής άνθρακα, που σε συτή την περίπτωση είναι το PPM Triazine HF, για τη διόγκωση του απανθρακώματος. Στην περίπτωση πυρκαγιάς σχηματίζεται ένα σταθερό σπογγώδες απανθράκωμα το οποίο προσφέρει θερμική μόνωση, μειώνει τη διαπερατότητα σε οξυγόνο και εμποδίζει το πολυμερικό τήγμα από το να στάξει. Σε αντίθεση με τα κλασικά συστήματα διογκώσεως που απαιτούν την παρουσία πηγής ανόργανου οξέος για σχηματισμό προστατευτικού περιβλήματος, με τη χρήση του προσθέτου PPM Triazine HF αυτό μπορεί να αποφευχθεί. Με αυτόν τον τρόπο αποτρέπεται η υποχρεωτική χρήση φωσφορικών αλάτων τα οποία είναι ευαισθησία στην ατμοσφαιρική υγρασία και το νερό.

Το πρόσθετο PPMTriazineHF (Σχήμα 4.11) είναι ένα πολυμερές τριαζίνης, πιπεραζίνης,μορφολίνης οπότε η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε έμμεσα με βάση αυτές τις ενώσεις με μικρές μετατοπίσεις στο φάσμα [48, 49]. Οι κορυφές που ταυτοποιήθηκαν είναι οι εξής: για την τριαζίνη στα 1527 και 1429 cm⁻¹ η δόνηση του δακτυλίου ενώ στα 737 και 813 cm⁻¹ τα σημεία αμινο-υποκατάστασης (μορφολίνη, πιπεραζίνη, amino substituted triazines), για την πιπεραζίνη στα 2955, 2894 και 2849 cm⁻¹ οι δονήσεις τάσης της ομάδας C-H, στην περιοχή 1360-1288 cm⁻¹ δονήσεις τάσης της ομάδας C-N , στα 1111 και 995 cm⁻¹ οι αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης της ομάδας C-C και τέλος για τη μορφολίνη στα 1245 cm⁻¹ δόνηση τάσης της ομάδας C-O-C.



Σχήμα 4.11: Φάσμα εκπομπής FT-IR του προσθέτου PPM Triazine HF.

4.2.4. Phoslite B114A

Το Phoslite B114A της εταιρίας Italmatch Chemicals είναι ένα αλογονούχο επιβραδυντικό καύσης που περιέχει κυρίως υποφωσφορώδες αλουμίνιο (aluminum hypophosphite) σε ποσοστό 75-85% βάσει τεχνικού δελτίου κατασκευαστή. Επιπλέον περιέχει συνεργιστικές ενώσεις σταξίματος (~7-10%), συγκεκριμένα tetramethylenedibenzene και κάποια ένωση βρωμίου με το ολικό βρώμιο να είναι ~6.8%. 'Ενας τέτοιος τύπος επιβραδυντικού καύσης είναι ο τρις-(3βρωμο-2,2-δις-βρωμομεθυλ-προπυλ) εστέρας του φωσφορικού οξέος (phosphoric acid tris(3-bromo-2,2-bisbromomethyl-propyl) ester) (Σχήμα 4.12) που έχει αναπτυχθεί ειδικά για χρήση ως πρόσθετο επιβραδυντικού καύσης για το πολυπροπυλένιο και είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για εξωτερικές εφαρμογές λόγω της σταθερότητάς του στην υπεριώδη ακτινοβολία. Η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία τήξης και η ευκολία επεξεργασίας διευκολύνουν την καλή κατανομή εντός του PP κατά την ανάμειξη τήγματος και την επακόλουθη κατασκευή [42].



Σχήμα 4.12: Δομή μορίου Phoslite B114A [42]

Στο πρόσθετο αυτό, ο φώσφορος βρίσκεται υπό τη μορφή φωσφινικού αλουμινίου (aluminum hypophosphite, AHP) και αναλύεται με θερμοστατική ανάλυση σε ατμόσφαιρα αζώτου. Ο μηχανισμός θερμικής αποδόμησης του AHP φαίνεται στο Σχήμα 4.13. Η θερμική αποσύνθεση του AHP χαρακτηρίζεται από δύο στάδια. Αρχικά, γίνεται αποσύνθεση του AHP και παράγεται φωσφίνη (PH₃) και στη συνέχεια παράγεται νερό (H₂O), αφήνοντας ως υπόλειμμα πυροφωσφορικό αλουμίνιο (Al₄(P₂O₇)₃). Παρουσία αέρα, παρατηρείται μια απότομη αύξηση μάζας υπολειμμάτων η οποία οφείλεται στην οξείδωση της παραγόμενης PH₃ σε H₃PO₄ [43].



Σχήμα 4.13: Μηχανισμός θερμικής αποδόμησης του υποφωσφορώδους αλουμινίου (ΑΡ)[43] Η αποδόμηση του Phoslite B114Α πραγματοποιείται όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14. Η αποικοδόμησή του, με ροή αζώτου γίνεται σε 3 στάδια και έχει τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.



Σχήμα 4.14: Γράφημα TGA για το Phoslite B114A

|--|

T _{d5%} (°C)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	T _{d3} (°C)	T _{d4} (°C)	R(%)
169.9 ± 6.3	171.3 ± 5.4	309.6 ± 7.4	430.8 ± 9.1	n.d	71.0 ± 3.1

Κατά το πρώτο στάδιο διαφεύγει η συνεργιστική ένωση σταξίματος (dripping meltable synergic), η οποία μάλιστα είναι ακριβώς στο ίδιο εύρος που δίνει ο κατασκευαστής (~7.5%). Εν συνεχεία στο 2° στάδιο λαμβάνει χώρα η αντίδραση διάσπασης AHP σε PH₃ και Al₂(HPO₄)₃ (Σχήμα 4.14), ενώ στο 3° στάδιο το παραχθέν Al₂(HPO₄)₃ διασπάται περεταίρω σε Al₄(P₂O₇)₃ και H₂O. Το πυροφωσφορικό αλουμίνιο είναι ένα βαρύ ανόργανο κλάσμα και για αυτό το υπόλειμμα που προκύπτει είναι πολύ υψηλό (~71%). Αυτό αποδεικνύει την υψηλή περιεκτικότητα του προσθέτου σε ΑΗΡ, αλλά και ότι το ΑΗΡ δύναται να σχηματίσει πλούσιο απανθράκωμα. Παρόλα αυτά, επειδή υπάρχει σημαντική ποσότητα βρωμίου στο εν λόγω πρόσθετο, η συγκέντρωση του θα περιοριστεί σε χαμηλές τιμές (~2%) και ο κύριος μηχανισμός επιβράδυνσης καύσης θα λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση μέσω των αερίων ΡΗ₃ και Η₂Ο, τα οποία θα ψύχουν και θα αραιώσουν την αέρια φάση, αλλά και με τις ρίζες βρωμίου, οι οποίες θα δεσμεύουν τις αντίστοιχες ρίζες (Η·, ΟΗ·, Ο·) που προωθούν την φλόγα. Τελικώς, η συνεργιστική ένωση σταξίματος θα οδηγεί το φλεγόμενο πολυμερές στη στάση (dripping), απομακρύνοντας έτσι την καιγόμενη ποσότητα από τη ζώνη φλόγας.

Τέλος, στο φάσμα του Phoslite B114A (Σχήμα 4.15) ταυτοποιήθηκαν οι εξής κορυφές: στην περιοχή 2300-2400 cm⁻¹ οι δονήσεις τάσης της ομάδας PH₂, ενώ στην περιοχή 1070-1160 cm⁻¹ οι δονήσεις κάμψης της ομάδας PH₂.



Σχήμα 4.15: Φάσμα εκπομπής FT-IR του προσθέτου Phoslite B114A.

'Οπως και στην προηγούμενη περίπτωση, η ταυτοποίηση έγινε με βάση το υποφωσφορώδες αργίλιο (aluminum hypophosphite), το κύριο συστατικό αυτού του προσθέτου (75-85 wt.%). Επίσης ταυτοποιείται, η κορυφή στα 823 cm⁻¹ (δονήσεις κάμψης τρι-υποκατεστημένου C=C), που αντιστοιχεί στη συνεργιστική ένωση TMDBZN καθώς και η κορυφή στα 552 cm⁻¹ που αναπαριστά τις δονήσεις τάσης της ομάδας C-Br και ανήκει στη βρωμιούχο ένωση που περιέχει το πρόσθετο.

5. Συζήτηση αποτελεσμάτων - Χαρακτηρισμός συστάσεων ΡΡ με επιβραδυντές καύσης

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των 3 συστάσεων επιβραδυντών καύσης. Αρχικά, παρουσιάζεται η ανάπτυξη των τριών (3) αυτών συστάσεων, καθώς και οι συνθήκες υπό τις οποίες γίνεται αυτή. Επιπλέον, μελετάται η ρεολογική συμπεριφορά των τριών ποιοτήτων πολυπροπυλενίου με την προσθήκη FRs με τη χρήση του ρυθμού ροής τήγματος (MFR). Ακολουθούν τα αποτελέσματα των θερμικών μεθόδων TGA και DSC, όπου τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως προς τη θερμοκρασία αποικοδόμησης, το υπόλειμμα της καύσης, καθώς επίσης ως προς τη θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης και τήξης. Τέλος, μελετώνται οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων και αναλύονται τα αποτελέσματα της δοκιμής κατακόρυφης καύσης UL94 η οποία αποτελεί και την πιο αντιπροσωπευτική μέθοδο χαρακτηρισμού των συνταγών επιβραδυντών καύσης ως προς την αναφλεξιμότητά τους και την αντίσταση τους στη φλόγα.

5.1. Ανάπτυξη συστάσεων πυρανθεκτικού ΡΡ και εκβολής- Συνθήκες ανάμειξης

Οι 3 συστάσεις (Πίνακας 5.1) πυρανθεκτικού PP αναπτύχθηκαν σε κλίμακα των 3 kg. Η ανάμειξη του PP με τα πρόσθετα πραγματοποιήθηκε στο δικόχλιο εκβολέα ΗΑΑΚΕ Rheomex PTW16 της ThermoFisFher (L/D =25) του ΕΤΠ/ΕΜΠ υπό το θερμοκρασιακό προφίλ 190-200-200-210-210-220 °C από την τροφοδοσία ως τη μήτρα (feed to die), ενώ ο ρυθμός περιστροφής των κοχλιών ρυθμίστηκε στα 50 rpm.

Υποσχόμενες	PPM	Exolit	Flamestab	Phoslite	Σύνολο	Βρώμιο
Συστάσεις	Triazine HF	AP422	NOR 116	B114A	(wt.%)	(ppm)
FR3*	6.25	18.75	-	-	25	0
FR10	-	-	-	2	2	1360
FR22*	4.75	14.25	1	-	20	0

Πίνακας 5.1: Σύσταση των 3 υποσχόμενων συστάσεων πυρανθεκτικού ΡΡ.

*+ 0.05 wt.% Ca-St

Οι παράμετροι της εκβολής (ροπή, πίεση στη μήτρα και στροφές) καταγράφονταν ηλεκτρονικά από το λογισμικό του εκβολέα (Haake Polysoft OS) καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας (Σχήμα 5.1). Όπως φαίνεται, η αυξημένη συγκέντρωση προσθέτου (FR3 και FR20 Τελική, 20-25 wt.%) επέφερε μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές ροπής (5.1α) και πίεσης στη μήτρα (Σχήμα 5.1β) σε σχέση με την τελική σύσταση FR10 όπου η συγκέντρωση ήταν μόλις 2 wt.%. Παρόλα αυτά και στις 3 περιπτώσεις η εκβολή εξελίχθηκε ομαλά και σταθερά στα 50 rpm χωρίς καμία διακοπή του κινητήρα του εκβολέα, λόγω υπέρβασης ορίου ροπών.



Σχήμα 5.1: Παράμετροι εκβολής (α) ροπή, (β) Πίεση στη μήτρα

Ο Πίνακας 5.2 παρουσιάζει τις μέσες τιμές των παραμέτρων με τις αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις τους, οπότε και επιβεβαιώνεται ότι οι χαμηλότερες τιμές και αποκλίσεις καταγράφηκαν για τη σύσταση FR10, η οποία είχε και τη χαμηλότερη συγκέντρωση προσθέτου.

Εκβολές	Συγκἑντρωση (%)	M (Nm)	P (bar)	n (rpm)
ΡΡ αναφοράς	0	76.3±17.5	14.5±3.7	50.6±0.2
FR3	25	75.1±20.7	16.6±4.8	50.7±0.2
FR10	2	62.5±3.7	14.0 ± 0.9	50.7±0.2
FR22	20	81.2±18.0	18.7±3.8	51.1±0.2

Πίνακας 5.2: Μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις παραμέτρων εκβολής για τις 3 υποσχόμενες συστάσεις πυρανθεκτικού ΡΡ.

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι συστάσεις των επιβραδυντών καύσης που μελετήθηκαν.

*Στις συστάσεις FR3 και FR22 προστίθεται 0.05% w/w στεατικό ασβέστιο.

Πνακάς 5.5.	2001001			Ι ς (ΓΠ) WI /0		
Συστάσεις	; CFA	APP	CFA:APP	Ρίζες	Φωσφινικό FR	Σὑνολο (%wt)
Μηχανισμά	ός Στερε	άς φάσι	η - Διογκούμεν	νο σύστημα		
FR3	6.25	18.75	1:3	-	-	25
FR22	4.75	14.25	1:3	1	-	20
Μηχανισμά	ός Αέρια	ις Φάση	ς			
FR10	-	_	-	-	2	2

Πίνακας 5.3: Σύσταση, επιβοαδυντών καύσης (FB) wt%

Ο επιβραδυντής καύσης PPM Triazine HF αποτελεί τον παράγοντα διόγκωσης του συστήματος λόγω του αζώτου. Δεδομένου ότι το πολυπροπυλένιο κατά την καύση του δεν αφήνει υπόλειμμα, προστίθεται το πρόσθετο PPM Triazine HF το οποίο διαθέτει μεγάλη αλυσίδα άνθρακα και συμβάλει και ως πηγή άνθρακα του συστήματος στην προσπάθεια απλοποίησης και συνένωσης των συστατικών ενός IFR επιβραδυντή καύσης. Το PPM Triazine, χρησιμοποιείται λόγω του σταθερού δακτυλίου του ως πηγή άνθρακα λόγω της εύκολης παραγωγής θερμικά σταθερού απανθρακώματος, καθώς και της σημαντικής μείωσης της ποσότητας και της τοξικότητας του καπνού που παράγεται κατά την καύση. Το μεγάλης πυκνότητας απανθράκωμα, που

σχηματίζεται από την καύση πάνω στη επιφάνεια του δείγματος, εμποδίζει την απελευθέρωση του καπνού. Το πολυφωσφορικό αμμώνιο Exolit AP422 αποτελεί τη πηγή οξέος, ενώ η προσθήκη μικρής ποσότητας στεατικού ασβεστίου προσφέρει λίπανση στο σύστημα για την αποτελεσματικότερη ανάμειξη των συστατικών και ομοιογένεια του μείγματος. Η αναλογία CFA που αναφέρεται στον Πίνακα 5.3 πρόκειται για την αναλογία πηγής άνθρακα: όξινου καταλύτη (πηγής οξέος). Πρέπει να επιτευχθεί κατάλληλη αναλογία μεταξύ των δύο, καθώς η πηγή άνθρακα προσφέρει θερμικά σταθερό απανθράκωμα αλλά ο όξινος καταλύτης είναι το στοιχείο που ενεργοποιεί τη θερμική αποικοδόμηση του υλικού σε χαμηλότερη θερμοκρασία συγκριτικά με το παρθένο. Όπως αναφέρθηκε και στη θεωρία, επειδή η αναλογία των συστατικών παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση του επιβραδυντή, μελετήθηκαν διαφορετικές αναλογίες με σκοπό την εύρεση του βέλτιστου συστήματος επιβράδυνσης καύσης. Συγκεκριμένα, με την επίτευξη της βέλτιστης αναλογίας σχηματίζεται συμπαγές και ομοιογενές απανθράκωμα.

5.2. Χαρακτηρισμός FT-IR

Αρχικά, παρουσιάζεται η φασματοσκοπική ανάλυση υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) των τριών (3) συστάσεων που αναπτύχθηκαν.

Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζεται το φάσμα της συνταγής FR3 μαζί με τα πρόσθετα Exolit AP422 και PPM Trizanine HF. Αρχικά ταυτοποιούνται οι κορυφές, 2917 και 2949 cm⁻¹ του πολυπροπυλενίου οι οποίες είναι δονήσεις ασύμμετρης τάσης των δεσμών CH₂ και CH₃ αντίστοιχα όπως έχει προαναφερθεί και στο Κεφάλαιο. Στη συνέχεια ταυτοποιείται η κορυφή 2849 cm⁻¹ που είναι δονήσεις τάσης της ομάδας C-H για την πιπεραζίνη, τα 1111 και 995 cm⁻¹ οι αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης της ομάδας C-C και τέλος για τη μορφολίνη στα 1245 cm⁻¹ δόνηση τάσης της ομάδας C-O-C. Τέλος, ταυτοποιούνται στην περιοχή 3200-3000 cm⁻¹ οι συμμετρικές δονήσεις τάσης της ομάδας NH₄⁺ και στα 544 cm⁻¹ η ασύμμετρη δόνηση παραμόρφωσης της ομάδας PO₄ του προσθέτου Exolit AP422.



Σχήμα 5.2: Φάσμα εκπομπής FT-IR του FR3 με τα πρόσθετα του.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 5.3 απεικονίζεται το φάσμα του FR10. Οι πρώτες κορυφές (2929 - 2837 cm⁻¹) αφορούν τους δεσμούς άνθρακα και υδρογόνου όπως έχουν προαναφερθεί. Οι κορυφές στην περιοχή 2300-2400 cm⁻¹ που είναι οι δονήσεις τάσης της ομάδας PO₂, του προσθέτου, δεν φαίνονται στο φάσμα καθώς το πρόσθετο βρίσκεται σε πολύ μικρή ποσότητα. Επιπλέον ταυτοποιείται η κορυφή στα 823 cm⁻¹ (δονήσεις κάμψης τρι-υποκατεστημένου C=C), που αντιστοιχεί στη συνεργιστική ένωση TMDBZN καθώς και η κορυφή στα 552 cm⁻¹ που αναπαριστά τις δονήσεις τάσης της ομάδας C-Br και ανήκει στη βρωμιούχο ένωση που περιέχει το πρόσθετο.



Σχήμα 5.3: Φάσμα εκπομπής FT-IR του FR10 με το πρόσθετο.

Τέλος, στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται το φάσμα του FR22 το οποίο περιέχει σε σχέση με το φάσμα του FR3 και το πρόσθετο Flamestab NOR116. Οι πρώτες κορυφές (2949 - 2838 cm⁻¹) αφορούν το πολυπροπυλένιο. Σε αυτό το διάστημα ταυτοποιείται και η κορυφή 2855 cm-1 η οποία είναι δόνηση τάσης της ομάδας N-H του Flamestab NOR116. Επιπλέον, φαίνεται στα 810 cm⁻¹ η δόνηση κάμψης της τριυποκατεστημένης ομάδας C=C. Η ὑπαρξη του προσθέτου Exolit AP422, ταυτοποιείται από την κορυφή στα 544 cm⁻¹ που είναι η ασύμμετρη δόνηση παραμόρφωσης της ομάδας PO₄. Τέλος, το πρόσθετο PPM Triazine HF, ταυτοποιείται από την κορυφή στα 1245 cm⁻¹ δόνηση τάσης της ομάδας C-O-C της μορφολίνης καθώς και με τις κορυφές στην περιοχή 1360-1288 cm⁻¹ που είναι οι δονήσεις τάσης της ομάδας C-N.



Σχήμα 5.4: Φάσμα εκπομπής FT-IR του FR22 με τα πρόσθετα του.

5.3. Δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL-94V

Η δοκιμή UL94 αποτελεί την πιο αντιπροσωπευτική μέθοδο που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της ευφλεκτότητας των δειγμάτων. Για το λόγο αυτό εφαρμόστηκε στις προς εξέταση συστάσεις ώστε να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της ενσωμάτωσης των FR προσθέτων. Το PP αναφοράς δοκιμάστηκε αρχικά στη διάταξη UL94 και όπως αναμενόταν ήταν εκτός κατάταξης (NC) με χρόνο καύσης ανά 5 δοκίμια κοντά στα 7.5 λεπτά (450 s). Τα δοκίμια αναφλέγονταν άμεσα και έσταζαν με έντονο ρυθμό φλεγόμενα σωματίδια. Τα δοκίμια που εξετάστηκαν για τις 3 συστάσεις επέδειξαν τελείως διαφορετική συμπεριφορά (Εικόνα 5.1). Ξεκινώντας με την FR3, παρατηρήθηκε καθυστερημένη ανάφλεξη του δοκιμίου κατά την πρώτη ανάφλεξη των 10 s, ενώ με την απομάκρυνση της φλόγας (1°ς χρόνος καύσης) τα δοκίμια έσβηναν ακαριαία, ενώ ήδη παρατηρούνταν ο σχηματισμός του απανθρακώματος, ως ένα μαύρο στρώμα στην άκρη του δοκιμίου. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και μετά τη 2^η ανάφλεξη. Ο συνολικός χρόνος καύσης ήταν ~16s και 23 s ανά 5

δοκίμια και δοκιμάστηκε εις διπλούν. Η σύσταση αυτή κατατάσσεται ως V0 κατά UL94 εφόσον ο χρόνος καύσης ανά 5 δοκίμια είναι πολύ χαμηλότερος από 50 s που προβλέπει το πρότυπο και δεν παρατηρήθηκε καθόλου στάξιμο φλεγόμενων ή μη σωματιδίων. Η συγκέντρωση 25% σε αναλογία APP:Triazine 3:1 φάνηκε αρκετή για να προκαλέσει αυτόσβεση κατηγορίας V0. Μάλιστα είναι τόσο υψηλή η απόδοση που ακόμα και να δοκιμαστεί εκτός προτύπου 3ⁿ ή ακόμα και 4ⁿ ανάφλεξη 10 s πάλι επιτυγχάνεται αυτόσβεση.



Εικόνα 5.1: Στιγμιότυπα κατά τη δοκιμή καύσης κατά UL94V.

Η σύσταση FR22 η οποία ανήκει και αυτή στο μηχανισμό διογκούμενου συστήματος έδειξε λίγο διαφορετική συμπεριφορά. Μέχρι τον πρώτο χρόνο καύσης η συμπεριφορά είναι ίδια με την FR3 με μια μικρή αύξηση (Σχήμα 5.5). Μετά το 2° χρόνο καύσης, όμως το σχηματισθέν διογκωμένο απανθράκωμα που σχηματίζεται στάζει φλεγόμενο μία φορά και κατόπιν επέρχεται η αυτόσβεση. Οι συνολικοί χρόνοι καύσης είναι κάτω από το όριο των 50 s που θεσπίζει το πρότυπο, όμως η ύπαρξη φλεγόμενων σταγονιδίων αυτόματα κατατάσσει την FR22 ως V2. Η μείωση της συγκέντρωσης των Exolit AP422 και PPM Triazine HF από 25% στην FR3 σε 19% δοκιμάστηκε ξεχωριστά και δεν ήταν από μόνη της ικανή να προκαλέσει αυτόσβεση, με τα δείγματα να προκύπτουν εκτός κατάταξης (NC). Η επιπλέον προσθήκη 1% από το NOR116, όμως βοήθησε την αυτόσβεση στην αέρια φάση με την παραγωγή νιτρόξυριζών (NO·), παρόλα αυτά η στάλαξη δεν αποφεύχθηκε. Η FR22 αποτελεί ένα παράδειγμα συνδυαστικού μηχανισμού στερεάς και αέριας φάσης [42].



Σχήμα 5.5: Χρόνοι καύσης ανά 5 δοκίμια των συστάσεων FR3, FR10 και FR22. Για κάθε σύσταση δοκιμάστηκαν 2 πεντάδες.

Τέλος η σύσταση FR10, η οποία επιτυγχάνει αυτόσβεση μέσω της αέριας φάσης επέδειξε μία εντελώς διαφορετική συμπεριφορά κατά τη δοκιμή UL94V. Η FR10 που περιέχει 2% του βρωμιούχου προσθέτου B114A. Η ανάφλεξη των δοκιμίων ήταν άμεση και κατευθείαν παρατηρήθηκαν μικρά φλεγόμενα σταγονίδια. Δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός απανθρακώματος, αντίθετα η αυτόσβεση επετεύχθη στην αέρια φάση από τα παραγόμενα αέρια PH₃ και H₂O και τις βρωμιούχες ρίζες (Br·). Επιπλέον, το στάξιμο απομακρύνει το πολυμερές από τη ζώνη καύσης, στερώντας την καύσιμη ύλη από τη φλόγα. Ο χρόνος καύσης πάλι ήταν χαμηλότερος των 50s, όμως η παρατήρηση ανάφλεξης του βαμβακιού οδηγεί απευθείας στην V2 κατάταξη.

5.4. Ρυθμός ροής τήγματος (MFR)

Η μέτρηση του ρυθμού ροής τήγματος πραγματοποιείται σε συνθήκες μέτρησης T=230°C και επιβολής φορτίου 2.16 kg.

Μελετώντας τα αποτελέσματα των συστημάτων επιβραδυντών καύσης, παρατηρείται διαφοροποίηση στη ρεολογική συμπεριφορά κάθε συνταγής σε σχέση με το παρθένο PP, κάτι που οφείλεται τόσο στα διαφορετικά είδη προσθέτων όσο και στις περιεκτικότητες τους (Πίνακας 5.4). Μείωση του MFR παρατηρείται στις συστάσεις FR3 και FR22, όπου το πρόσθετο βρίσκεται σε μεγάλη αναλογία (25 και 20%) κ.β. αντίστοιχα), ενώ στη σύσταση FR10 που έχει χαμηλή περιεκτικότητα προσθέτου (2% κ.β) παρατηρείται σχεδόν τριπλασιασμός του ρυθμού ροής τήγματος του δείκτη MFR. Αυτό συνεπάγεται ότι στους 230°C όπου λαμβάνει χώρα η μέτρηση του MFR, ότι τα πρόσθετα των συστάσεων FR3 και FR22 παραμένουν άτηκτα, εμποδίζοντας την ομαλή ροή του υλικού. Αντίθετα, η αύξηση που παρατηρείται στην FR10 οφείλεται στη συνεργιστική ένωση σταξίματος (dripping meltable synergist) την οποία περιέχει το πρόσθετο B114A και προκαλεί έντονη μείωση του ιξώδους του πολυμερούς, κάνοντάς το λεπτόρευστο και ωθώντας στο στη στάλαξη. Μία τόσο σημαντική αύξηση του MFR, ίσως να μην είναι βιομηχανικά αποδεκτή για την εφαρμογή των σωλήνων δομημένου τοιχώματος, οι οποίες μορφοποιούνται απευθείας με εκβολή, συνεπώς υπάρχει μεγάλη απαίτηση για υψηλή αντοχή τήγματος (melt strength).

Η χαμηλότερη τιμή ρυθμού ροής τήγματος παρατηρείται στη σύσταση FR3 η οποία περιέχει κυρίως το εμπορικό πρόσθετο Exolit APP, ενώ παρατηρούμε ότι το FR22 που περιέχει τα ίδια πρόσθετα με το FR3 σε συνδυασμό με το Flamestab NOR116, ο ρυθμός ροής τήγματος διατηρείται με τον αντίστοιχο του παρθένου υλικού. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία ριζών λόγω του Flamstab NOR116, οι οποίες όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 προωθούν την αποικοδόμηση του PP, ωθώντας το σε στάξιμο.

Συστάσεις	MFR (g/10min)
ΡΡ αναφοράς	1.34±0.01
FR3	0.95 ± 0.02
FR10	3.63±0.03
FR22	1.30±0.01

Πίνακας 5.4: Δείκτης MFR για το παρθένο PP και τις συστάσεις

5.5. Θερμοσταθμική ανάλυση(TGA)

Το παρθένο πολυπροπυλένιο παρουσιάζει οξειδωτική αποικοδόμηση ενός σταδίου με θερμοκρασία έναρξης στους 391.7°C, μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης T_d, 433.5°C, ενώ το υπόλειμμα όπως έχει προαναφερθεί είναι αμελητέο (Κεφάλαιο 4). Από την άλλη, τα πολυμερή ενισχυμένα με επιβραδυντές καύσης, παρουσίασαν μία διαφορετική συμπεριφορά κατά την αποικοδόμηση τους όπως φαίνεται και στα διαγράμματα που ακολουθούν (Σχήματα 5.6-5.7). Για τις συστάσεις διογκούμενου συστήματος (IFR) FR3 και FR22, η αποικοδόμηση συμβαίνει σε δύο στάδια, με μετατόπιση των θερμοκρασιών (Πίνακας 5.5). Το πρώτο στάδιο έχει να κάνει με τη δράση των προσθέτων και συγκεκριμένα με την παραγωγή NH₃ κατά τη θερμική διάσπαση του APP. Για το λόγο αυτό η T_{d5%} μετατοπίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (16-30°C) σε σχέση με το PP αναφοράς. Η μείωση είναι ακόμα εντονότερη στην περίπτωση της FR22, όπου εκτός από την παραγωγή NH₃ από το APP, υπάρχει και η σχάση του νιτροξυ-αιθέρα NOR116 και η παραγωγή των αντίστοιχων ριζών [26].



Σχήμα 5.6: Καμπύλη TGA (α) για τη σύσταση FR3 (β) για τη σύσταση FR22

Επιπλέον η μέγιστη θερμοκρασία αποικοδόμησης και στις 2 περιπτώσεις (T_d) είναι μετατοπισμένη προς υψηλότερες θερμοκρασίες (~11-14°C) ως αποτέλεσμα σχηματισμού του εστερικού απανθρακώματος, το οποίο είναι θερμικά σταθερότερα από τη μήτρα του PP. Τέλος το υπόλειμμα και στις 2 περιπτώσεις των FR3, FR22 είναι σαφώς υψηλότερο από το PP αναφοράς (~9 και 12% αντίστοιχα) εφόσον υπήρξε ο σχηματισμός του διογκωμένου απανθρακώματος, επιβεβαιώνοντας έτσι τη δράση στη στερεά φάση. Τα στοιχεία του TGA μπορούν να προβλέψουν μία καλή συμπεριφορά πυρανθεκτικότητας, η οποία και θα διαπιστωθεί κατά τη δοκιμή καύσης UL94.

-		-	••••
Συστάσεις	T _{d5%} (°C)	T _d (°C)	R(%)
PP	391.7±0.0	433.5±1.2	1.1±0.1
FR3	375.0±1.7	446.8±0.3	12.0 ± 0.5
FR22	351.1±4.7	444.2±1.8	8.5±0.4
FR10	370.9±3.3	430.0±3.4	2.5±0.2

Πίνακας 5.5: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μελέτης TGA για τις 3 συστάσεις FRs

Εν αντιθέσει με τις FR3 και FR22, η FR10 (Σχήμα 5.4) παρουσιάζει μία διαφορετική συμπεριφορά. Και πάλι η T_{d5%} είναι μειωμένη (~20°C) λόγω της διάσπασης του προσθέτου Phoslite B114A που όπως αναφέρθηκε παράγει PH₃, H₂O και ρίζες βρωμίου στην αέρια φάση. Όμως η θερμοκρασία T_d είναι 430°C, χαμηλότερη από εκείνη του παρθένου υλικού, λόγω της οξειδωτικής συμπεριφοράς που επιφέρουν οι PH₃ και το βρώμιο στην πολυμερική μήτρα [43].



Σχήμα 5.7: Καμπύλη TGA για τη σύσταση FR10

5.6. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης(DSC)

5.6.1. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων

Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC σε περιβάλλον αζώτου και αφορούν μόνο το στάδιο της ψύξης και της 2^{ης} θέρμανσης, καθώς η αρχική θέρμανση των υλικών πραγματοποιείται για λόγους ομοιομορφίας όλων των δειγμάτων, προκειμένου να έχουν υποβληθεί όλα στην ίδια θερμική κατεργασία πριν την μελέτη και έτσι να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματά τους. Επισημαίνεται, ότι οι επιβραδυντές καύσης που χρησιμοποιούνται είναι άτηκτοι στη θερμοκρασία μελέτης του DSC.

Παρακάτω φαίνονται τα γραφήματα DSC που παραλήφθησαν για τις 3 διαφορετικές συστάσεις πυρανθεκτικού PP.



Σχήμα 5.8: Γράφημα DSC για το FR3



Σχήμα 5.9: Γράφημα DSC για το FR10



Σχήμα 5.10: Γράφημα DSC για το FR22

Τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν αφορούν μόνο το στάδιο της ψύξης και της 2^{ης} θέρμανσης, καθώς η αρχική θέρμανση των υλικών πραγματοποιείται για λόγους ομοιομορφίας όλων των δειγμάτων, προκειμένου να έχουν υποβληθεί όλα στην ίδια θερμική κατεργασία πριν την μελέτη και έτσι να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματά τους. Συγκεκριμένα Τ_c, ΔH_c και X_c το σημείο τήξης, ενθαλπία και κρυσταλλικότητα μετά την κρυστάλλωση, και T_m, ΔH_m και X_m το σημείο τήξης, ενθαλπία και κρυσταλλικότητα της δεύτερης τήξης.

Πίνακας 5.6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματ	α DSC μελέτης για τι	ς συστάσεις FRs
--	----------------------	-----------------

		Ψύξη		2η	Θέρμανση	
Συστ ἁσεις	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)	T _m ² (°C)	ΔH _m (J/g)	X _m (%)
PP	115.7 ± 0.9	-67.4 ± 6.2	32.2 ± 3.0	167.0 ± 0.2	58.0 ± 5.2	27.8 ± 2.5
FR3	109.8 ± 0.7	-60.6 ± 5.3	29.0 ± 2.5	174.4 ± 0.8	52.5 ± 5.6	25.1 ± 2.7
FR22	108.7 ± 1.4	-59.7 ± 6.2	28.5 ± 2.9	174.4 ± 0.1	49.2 ± 4.1	23.5 ± 1.9
FR10	106.7 ± 1.8	-55.3 ± 7.0	26.4 ± 3.0	171.7 ± 0.4	51.8 ± 3.3	24.8 ± 4.2

Τα πολυπροπυλένιο όπως προαναφέρθηκε είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Παρατηρώντας τον Πίνακα 5.6, φαίνεται ότι κατά τη 2^η θέρμανση και οι 3 συστάσεις εμφανίζουν υψηλότερα T_m (4-7 °C) από το PP αναφοράς, ενώ οι τιμές κρυσταλλικότητας είναι σχετικά χαμηλότερες.

Επιπλέον, παρατηρείται πως κατά την ψύξη το σημείο κρυστάλλωσης Τc είναι μετατοπισμένο κατά ~ 7-9 °C σε χαμηλότερες θερμοκρασίες γεγονός που αποδεικνύει ότι τα αντιπυρικά πρόσθετα δεν λειτούργησαν ως παράγοντες κρυστάλλωσης (nucleating agents), αντίθετα την καθυστέρησαν.

5.6.2. Αποικοδόμηση σε οξειδωτικές συνθήκες – Προσδιορισμός ΟΟΤ

Επιλέγοντας ροή αέρα 50 mL/min σε εύρος 30-300 °C, εξετάζεται η αντοχή της κάθε σύστασης σε οξειδωτικές συνθήκες. Η ΟΟΤ είναι η θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η εξώθερμη κορυφή οξείδωσης. Στο Σχήμα 5.11, φαίνεται πως διαμορφώθηκε αυτή η μελέτη για το παρθένο PP, FR3, FR10 και FR22.



Σχήμα 5.11: Προσδιορισμὀς ΟΟΤ των ΡΡ, FR3, FR22 και FR10 σε περιβάλλον αέρα

Η θερμοκρασία ΟΟΤ του κάθε υλικού παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.7 ως εξής:

Συστάσεις	OOT (°C)
ΡΡ αναφοράς	245.7±0.4
FR3	239.1±0.6
FR10	237.2±0.8
FR22	257.4±0.3

Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα οξειδωτικής αποικοδόμησης στο DSC.

Το PP αναφοράς εμφανίζει ΟΟΤ στους ~246 °C, ενώ η ενσωμάτωση των προσθέτων FR στις FR3 και FR10 έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ΟΟΤ κατά 7-9 °C. Αυτό σημαίνει ότι τα πρόσθετα αυτά επιταχύνουν την οξείδωση του PP, συνεπώς κρίνεται απαραίτητη προσθήκη σταθεροποιητών οι οποίοι θα αναστείλουν το φαινόμενο αυτό. Αντίθετα, στην περίπτωση της FR22 παρατηρήθηκε αύξηση της ΟΟΤ κατά ~11°C, λόγω της παρουσίας του προσθέτου NOR116 στην εν λόγω σύσταση. Το συγκεκριμένο πρόσθετο όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2 είναι ένας νιτρόξυ-αιθέρας, ο οποίος με τις ρίζες νιτροξυλίου (NO·) που παράγει δεσμεύει τις οξειδωτικές ρίζες και έτσι καθυστερεί την οξείδωση. Συνεπώς η FR22 μπορεί να θεωρηθεί ως μία συνεργιστική σύσταση που θα παρουσιάζει τόσο αντιπυρικές ιδιότητες όσο και αντιοξειδωτικές και επομένως αναμένεται να έχει καλή απόδοση κατά τη θερμική γήρανση.

5.7. Μηχανικές ιδιότητες

Το πολυπροπυλένιο και οι ως προς εξέταση συστάσεις χαρακτηρίστηκαν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες, και συγκεκριμένα ως προς την αντοχή στον εφελκυσμό βάσει ISO527 και ως προς την αντοχή στην κρούση κατά Izod βάσει ISO180.

Ξεκινώντας με την αντοχή στον εφελκυσμό μετρήθηκαν 10 δοκίμια ανά σύσταση. Οι καμπύλες τάσης παραμόρφωσης φαίνονται στο Σχήμα 5.12α. Από την ανάλυση των καμπυλών προσδιορίστηκαν η μέγιστη τάση (σ_{max}, Σχήμα 5.12β), η μέγιστη παραμόρφωση (ε_{max}, Σχήμα

30 (β) 25 -PP -FR3 -FR10 -FR22 25 Μέγιστη Τάση (MPa) נו 10 (MDa) 12 נו ס 10 10 20 15 10 5 5 (α) 0 20 60 100 120 0 40 80 140 0 Παραμόρφωση ε (%) PP FR3 FR10 FR22 160 (γ) (δ) 1.2 Μέτρο Ελαστικότητας (GPa) (%) Liomobilitation
(%) Liomobilitatio 1 0.8 0.6 0.4 0.2 0 0

5.12γ) και το μέτρο ελαστικότητας (Ε, Σχήμα 5.12δ). Οι τιμές που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά και στον Πίνακα 5.8.

Σχήμα 5.12: (α) Διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης για το PP αναφοράς και τις 3 υποσχόμενες συστάσεις. (β) Μέγιστη Τάση των 3 υποσχόμενων συστάσεων, (γ) Μέγιστη Παραμόρφωση των 3 υποσχόμενων συστάσεων (δ) Μέτρο Ελαστικότητας των 3 υποσχόμενων συστάσεων.

PP

FR3

FR10

FR22

Σύμφωνα με τα δεδομένα, το PP αναφοράς και η FR10 εμφανίζουν παραπλήσιες μηχανικές ιδιότητες, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του προσθέτου B114A, η οποία είναι μόλις 2%. Αντίθετα στις συστάσεις FR3, FR22 όπου η συγκέντρωση των προσθέτων είναι 25 και 20% αντίστοιχα, παρατηρείται μείωση στη μέγιστη τάση και αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας. Η μέγιστη παραμόρφωση στην FR22 αυξήθηκε σημαντικά, όμως το σφάλμα είναι αρκετά υψηλό και αυτό ίσως δείχνει μία πιο ανομοιόμορφη διασπορά των προσθέτων στη μάζα του PP. Τα πρόσθετα Exolit AP422 και PPM Triazine HF είναι άτητκα, όμως το Flamestab NOR116 έχει σημείο τήξεως ~140°C βάσει κατασκευαστή και αυτό μπορεί να επηρέασε κάπως τη διασπορά κατά την εκβολή. Σε κάθε περίπτωση η υψηλή συγκέντρωση των προσθέτων ήταν αναμενόμενο

PP

FR3

FR10

FR22

να επηρεάσει τις μηχανικές ιδιότητες εφελκυσμού αλλά η διαφοροποίηση δε θεωρείται αξιοσημείωτη.

Συστάσεις	σ _{max} (MPa)	ε _{max} (%)	E (MPa)
ΡΡ αναφοράς	25.1±0.6	73.1±11.6	1077.1±11.6
FR3	20.9±0.8	66.2±20.8	1270.4±20.8
FR10	25.7±0.6	78.6±18.2	111.5±18.2
FR22	21.1±0.6	121.8±41.6	110.6±41.6

Πίνακας 5.8: Αντοχή στον εφελκυσμό των προς εξέταση συστάσεων.

Σε αντίθεση με την αντοχή στον εφελκυσμό, εκεί που παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες μεταβολές στη μηχανική συμπεριφορά των υλικών, ήταν στην αντοχή στην κρούση. Και σε αυτή την περίπτωση μετρήθηκαν 10 δοκίμια ανά σύσταση. Τα δοκίμια ήταν ορθογώνια διαστάσεων 80x10x4 mm³ και παρασκευάστηκαν μέσω μορφοποίησης με έγχυση (injection molding). Η δοκιμή έγινε στη μηχανή κρούσης Instron Wolpert WP5 σε δοκίμια χωρίς χαραγή (un-notched). Το PP αναφοράς εμφάνισε αντοχή στην κρούση ~59 kJ/m² (Πίνακας 5.9), τιμή πολύ κοντινή σε αυτή που δίνει ο κατασκευαστής στο τεχνικό δελτίο του πολυμερούς (60 kJ/m²). Η FR10, λόγω χαμηλής συγκέντρωσης προσθέτου εμφάνισε αντοχή στην κρούση ταυτόσημε με το PP αναφοράς, όπως άλλωστε παρατηρήθηκε και κατά τη δοκιμή στον εφελκυσμό.



Σχήμα 5.13: Αντοχή στην κρούση κατά Izod των προς εξέταση συτάσεων.

Αντίθετα, στις συστάσεις FR3 και FR22 λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης κυρίως άτηκτων προσθέτων όπως το Exolit AP422 και η PPM Triazine HF η αντοχή στην κρούση μειώνεται δραματικά (45-54%) σε σχέση με το PP αναφοράς (Σχήμα 5.13, Πίνακας 5.9). Τέτοια μείωση στην αντοχή στην κρούση είναι απαγορευτική για την εφαρμογή αυτών των συστάσεων στην παραγωγή σωλήνων προστασίας καλωδίων. Mia λύση ίσως θα ήταν η ενσωμάτωση ενισχυτικών κρούσης (impact modifiers) στις συγκεκριμένες συστάσεις. Με την προσθήκη τέτοιων προσθέτων θα πρέπει να ελεγχθεί εκ νέου και η πυρανθεκτικότητα.

Συστάσεις	Αντοχή στην κρούση (kJ/m²)
ΡΡ αναφοράς	59.3±3.3
FR3	32.6±7.8
FR10	59.8±4.0
FR22	27.1±3.2

Πίνακας 5.9: Αντοχή στον κρούση κατά Izod των προς εξέταση συστάσεων

δ. Συζήτηση αποτελεσμάτων - Θερμική γήρανση συστάσεων PP με επιβραδυντές καύσης

Τα δείγματα στη συνέχεια της μελέτης εισήχθησαν σε φούρνο κυκλοφορίας αἑρας θερμοκρασίας 110°C και 150°C, και πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες ανά τακτά χρονικά διαστήματα για 40 και 20 ημέρες αντίστοιχα (Εικόνα 6.1). Κατά την γήρανση μελετήθηκε η αντοχή στον εφελκυσμό (tensile strength) αλλά και η πυρανθεκτικότητα κατά UL94, συγκρίνοντας με τις αντίστοιχες αρχικές τιμές (0 h). Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αυτών παρασκευάστηκαν δοκίμια εφελκυσμού τύπου dogbone διαστάσεων 115x6x2.2 mm³ μέσω μορφοποίησης με έγχυση (injection molding) και δοκίμια UL94 διαστάσεων 125x13x1.6 mm³ με θερμή συμπίεση (compression molding).



Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης.

6.1. Ιδιότητες μετά τη θερμική γήρανση στους 110°C

Για τη θερμική γήρανση στους 110°C, έγιναν 4 δειγματοληψίες (5, 10, 20, 40 ημέρες) για τα δοκίμια εφελκυσμού και 1 δειγματοληψία για τα δοκίμια UL94 στο τέλος του πειράματος. Για κάθε δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκαν 5 δοκίμια. Σε όλα τα δοκίμια που παρελήφθησαν δεν παρατηρήθηκε οπτικά έντονη αλλαγή του χρώματος ή/ και σημεία έντονης οξείδωσης. Αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες (Σχήμα 6.1), όλα τα δεδομένα παρουσιάζονται ως ποσοστιαία διακύμανση από την αντίστοιχη τιμής της κάθε σύστασης στις 0 h (π.χ. $E=E_t/E_o$ %), ώστε να μπορεί να γίνει καλύτερη σύγκριση και να φανεί η διατήρηση (retention) της κάθε ιδιότητας. Σε όλα τα δοκίμια παρατηρείται αύξηση της μέγιστης τάσης με ταυτόχρονη μείωση της μέγιστης επιμήκυνσης, δείχνοντας ότι τα υλικά αυτά τείνουν να γίνουν πιο ψαθυρά. Αυτό ταυτοποιείται και από την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Η συμπεριφορά αυτή τονίζεται ιδιαίτερα κατά την πρώτη δειγματοληψία (5 ημέρες) και στα 4 υλικά και οφείλεται στην ανόπτηση του υλικού (annealing). Σε όλες τις περιπτώσεις διακριτή συμπεριφορά επέδειξε η FR22 η οποία περιέχει 1wt.% από το Flamstab NOR116.



Σχήμα 6.1: Μηχανικές ιδιότητες εφελκυσμού συναρτήσει χρόνου γήρανσης στους 110 °C για τα 4 υλικά αναφοράς. (a) Μέγιστη τάση σ_{max}, (β) Μέγιστη επιμήκυνση ε_{max}, (γ) Μέτρο ελαστικότητας Ε.

Από την άλλη πλευρά πολύ μεγάλο ενδιαφέρον είχαν τα αποτελέσματα της πυρανθεκτικότητας μετά τις 40 ημέρες έκθεσης στους 110°C. Αναφορικά με τη σύσταση FR3 (Σχήμα 6.2), η οποία πριν από οποιαδήποτε γήρανση (0 d) κατετάγη ως 2 x 5V0 με συνολικό χρόνο καύσης 26.75 s ανά 5 δοκίμια, μετά από 40 ημέρες έκθεσης σε θερμοκρασία 110°C, ο συνολικός χρόνος καύσης αυξήθηκε στα 39.55 s, με 4 δοκίμια να επιτυγχάνουν V0 και 1 V1 κατάταξη. Αυτό υποδηλώνει ότι ήδη από αυτές τις συνθήκες έχει ξεκινήσει η αλλοίωση της πυρανθεκτικότητας της FR3, παρόλο που ο χρόνος καύσης παραμένει εντός της V0 κατηγορίας. Συνεπώς είναι φανερή η ανάγκη ενσωμάτωσης προσθέτων – σταθεροποιητών UV/θερμότητας.





Σχήμα 6.2: Χρόνοι καύσης και εικόνα των δοκιμίων μετά την καύση για τη σύσταση FR3 πριν τη θερμική γήρανση (0 d) και μετά από 40 ημέρες έκθεσης στους 110 °C.

Από την ἀλλη πλευρἀ, σχετικἀ με τη σὑσταση FR10, η οποία εἰχε καταταγεί ως 5V2, πλέον μετἀ από 40 ημέρες γἡρανσης 1 μόνο δοκίμιο κατετἀγη ενώ τα υπόλοιπα 4 κἁηκαν πλήρως (burned to clamp). Ο συνολικὀς χρόνος καὑσης για τα 5 δοκίμια (331.48 s) εἰναι εντελὡς εκτὀς προδιαγραφής V2 (250 s), και εἰναι φανερὀ ὀτι για το συγκεκριμένο σὑστημα FR (Phoslite B114A) τἰθεται θἑμα διατήρησης πυρανθεκτικὀτητας, η οποία μπορεί να μη διορθωθεί με την ενσωμἀτωση προσθἑτων UV/θερμὀτητας και θα χρειαστεί σἰγουρα μεγαλὑτερη συγκἑντρωση από την FR3.



Σχήμα 6.3: Χρόνοι καύσης για τη σύσταση FR10 πριν τη θερμική γήρανση (0 d) και μετά από 40 ημέρες έκθεσης στους 110 °C

Κλείνοντας τα πειράματα θερμικής γήρανσης στους 110°C, η σύσταση FR22, η οποία κατετάγη ως V2 με χρόνο καύσης 43,93 s ανά 5 δοκίμια, διατήρησε τη V2 κατάταξη μετά από 40 ημέρες και μάλιστα με μειωμένο χρόνο καύσης κατά περίπου 14 s. Αυτό αποδεικνύει την επιτυχή δράση του προσθέτου FlamestabNOR116 ως θερμικού σταθεροποιητή που προστάτεψε τόσο το πολυμερές όσο και το σύστημα των FR προσθέτων από οποιαδήποτε οξείδωση. Επιπλέον, δείχνει ότι για τη συγκεκριμένη σύσταση δεν απαιτείται περαιτέρω ενσωμάτωση προσθέτων HALS, ίσως μόνο προσθήκη μικρής συγκέντρωσης προσθέτων aπορρόφησης ακτινοβολίας (UV absorbers, UV-A) ή κατάλληλων χρωστικών, ώστε να ενισχυθεί η απόδοση έναντι της UV ακτινοβολίας.



Σχήμα 6.4: Χρόνοι καύσης και εικόνα των δοκιμίων μετά την καύση για τη σύσταση FR22 πριν τη θερμική γήρανση (0 d) και μετά από 40 ημέρες έκθεσης στους 110 °C.

6.2. Ιδιότητες μετά τη θερμική γήρανση στους 150°C

Τέλος περνώντας στη θερμική γήρανση στους 150 °C, συνθήκες εξαιρετικά ακραίες τόσο για το PP όσο και για τα FR πρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν 3 δειγματοληψίες, στις 5, 10 και στις 20 ημέρες για τα δοκίμια εφελκυσμού και 2 δειγματοληψίες στις 10 και στις 20 ημέρες για τα αντίστοιχα UL94. Λόγω των ακραίων συνθηκών τα δοκίμια που παρελήφθησαν ήδη από τις 5 ημέρες παρουσίαζαν σκούρο χρώμα (FR3 και FR22) ή σημεία έντονης οξείδωσης (FR10) (Εικόνα 6.2α).



Εικόνα 6.2: (α) Υλικά αναφοράς μετά από 5 ημέρες στους 150 °C. (β) Υλικά αναφοράς μετά από 20 ημέρες στους 150 °C.

Μετά το τέλος της γήρανσης (20 ημέρες, Εικόνα 6.2β), όλα τα υλικά αναφοράς είχαν σκούρο χρώμα, με τις συστάσεις FR3 και FR10 να έχουν υποστεί πλήρη θραύση, λόγω ακραίας γήρανσης. Περνώντας στις μηχανικές ιδιότητες συναρτήσει του χρόνου γήρανσης στους 150 °C (Σχήμα 6.5), παρατηρείται εντονότερα η τάση των υλικών να γίνουν πιο ψαθυρά (embrittlement). Στο παρθένο PP το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται ~70%, ενώ στην FR22 αυξάνεται κατά ~40% τις πρώτες 5 μέρες και μετά φτάνει αργά μέχρι ~45% στις 20 ημέρες. Για τις FR3, FR10 δεν ήταν εφικτή η δοκιμή αντοχής στον εφελκυσμό, επομένως οι μηχανικές ιδιότητες σε αυτή τη χρονική στιγμή θεωρούνται μηδενικές (Εικόνα 6.2β). Εδώ αποδεικνύεται ξεκάθαρα ότι για τις συστάσεις FR3, FR10 η γήρανση είναι εντονότερη σε σχέση με το PP αναφοράς, λόγω της παρουσίας των προσθέτων FR, ενώ στην περίπτωση της FR22, όπου περιέχεται το Flamestab NOR116 παρατηρείται μία αναστολή της γήρανσης. Συνεπώς, η προσθήκη του νιτροξυλ-αιθέρα είναι αποτελεσματική ακόμα και υπό αυτές τις εξαιρετικά ακραίες συνθήκες.



Σχήμα 6.5: Μηχανικές ιδιότητες εφελκυσμού συναρτήσει χρόνου γήρανσης στους 150 °C για τα 4 υλικά αναφοράς. (a) Μέγιστη τάση σ_{max}, (β) Μέγιστη επιμήκυνση ε_{max}, (γ) Μέτρο ελαστικότητας Ε.

Περνώντας στον έλεγχο διατήρησης της πυρανθεκτικότητας συναρτήσει του χρόνου γήρανσης στους 150 °C, για τη σύσταση FR3 (Σχήμα 6.6), η οποία ήταν κατάταξης V0 προ γήρανσης, παρατηρήθηκε αύξηση του χρόνου καύσης στις 10 ημέρες γήρανσης και στάξιμο φλεγόμενων σταγονιδίων κατά την καύση των δοκιμίων, γεγονός που κατατάσσει αυτομάτως τη σύσταση στην κατηγορία V2, ενώ στις 20 ημέρες γήρανσης τα δοκίμια κάηκαν πλήρως (burned to clamp) αποτυγχάνοντας να καταταγούν κατά UL94 (NC). Αυτό σε συνδυασμό με τα ευρήματα από την ηπιότερη γήρανση στους 110 °C αποδεικνύει ότι τόσο η μήτρα (PP) όσο και τα FRs έχουν υποστεί έντονη αποικοδόμηση κάτω από τις ακραίες αυτές συνθήκες και ότι χρειάζεται οπωσδήποτε η ενσωμάτωση των προσθέτων UV/θερμότητας, ώστε να διατηρηθεί η πυρανθεκτικότητα.



Σχήμα 6.6: Χρόνοι καύσης και εικόνα των δοκιμίων μετά την καύση για τη σύσταση FR3 πριν τη θερμική γήρανση (0 d) και μετά από 10 και 20 ημέρες έκθεσης στους 150 °C.

Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση της FR10 τα δοκίμια UL94 είχαν καταστραφεί πλήρως ήδη πριν από τις 10 ημέρες γήρανσης και δεν κατέστη δυνατή η μέτρησή τους. Τέλος σχετικά με τη σύσταση FR22 (Σχήμα 6.7) η οποία ήταν V2 κατάταξης προ γήρανσης, τόσο στις 10 όσο και στις 20 ημέρες έκθεσης στους 150°C, όχι μόνο διατήρησε τη V2 κατάταξη αλλά και με σταθερά χαμηλούς και παραπλήσιους χρόνους καύσης. Αυτό φυσικά και οφείλεται στην παρουσία του προσθέτου Flamestab NOR116 και αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της σύστασης αυτής ακόμα και κάτω από τις εξαιρετικά ακραίες συνθήκες γήρανσης. Και σε αυτή την περίπτωση γίνεται κατανοητό ότι αυτή η σύσταση δε χρειάζεται περαιτέρω προσθήκη HALS, ίσως θα πρέπει να αναπτυχθούν συστάσεις με διαφορετικού τύπου UV-A πρόσθετα, τα οποία θα ενισχύσουν την απόδοση της σύστασης αυτής και έναντι της UV ακτινοβολίας.



Σχήμα 6.7: Χρόνοι καύσης και εικόνα των δοκιμίων μετά την καύση για τη σύσταση FR22 πριν τη θερμική γήρανση (0 d) και μετά από 10 και 20 ημέρες έκθεσης στους 150 °C.
7. Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της ενσωμάτωσης επιβραδυντών καύσης στο πολυπροπυλένιο καθώς και η αντοχή τους στη θερμική γήρανση. Στόχος της εργασίας είναι η σταθεροποίηση του πολυπροπυλενίου έναντι της καύσης χρησιμοποιώντας φιλικούς προς το περιβάλλον επιβραδυντές καύσης. Συγκεκριμένα, για την ενίσχυση της πυρανθεκτικότητας του πολυμερούς, χρησιμοποιήθηκαν διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης στη στερεά φάση που βασίζονται στο πολυφωσφορικό αμμώνιο (ΑΡΡ), ή/και στις αλκοξυαμίνες και αλογονούχα συστήματα επιβράδυνσης καύσης που βασίζονται στη χρήση υποφωσφορώδω μετάλλων και βρωμιούχων φωσφορικών ενώσεων σε χαμηλή περιεκτικότητα (<1000ppm). Με αυτά τα δεδομένα παρασκευάστηκαν τρεις (3) διαφορετικές συστάσεις που περιείχαν, εμπορική τριαζίνη (PPM Triazine HF) μαζί με πολυφωσφωρικό αμμώνιο (Exolit AP422) και την αλκοξυαμίνη (Flamestab NOR116), ακολουθώντας τον μηχανισμό διογκούμενου συστήματος, και μία συνταγή που περιείχε υποφωσφορώδες αλουμίνιο, ένωση βρωμίου φωσφόρου και μια συνεργιστική ένωση σταξίματος (Phoslite 114A) ακολουθώντας τον μηχανισμό της αέριας φάσης. Οι συστάσεις αναφέρονται στον Πίνακα 7.1:

Συστάσειο	ς CFA	APP	CFA:APP.	Ρίζες	Φωσφινικά FR	Σύνολο (%wt)			
Μηχανισμός Στερεάς φάση - Διογκούμενο σύστημα									
FR3	6.25	18.75	1:3	-	-	25			
FR22	4.75	14.25	1:3	1	-	20			
Μηχανισμός Αέριας Φάσης									
FR10	-	-	-	-	2	2			

Πίνακας 7	7.1: Σύστασ n	επιβραδυντών	καύσης (FF	ł) wt%
interes :		omppaceriar		.,

7.1. Μελέτη συστημάτων επιβραδυντών καύσης με θερμικές μεθόδους (TGA, DSC)

Από τη μελέτη της θερμικής και θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης στο TGA και DSC του παρθένου υλικού και των συστάσεων του με τους επιβραδυντές καύσης, εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα.

- Οι θερμοκρασίες Τ_{d5%}, δηλαδή οι θερμοκρασίες στις οποίες παρατηρείται απώλεια της τάξης του 5% της αρχικής μάζας του δείγματος, είναι χαμηλότερες στα ενισχυμένα υλικά με τους επιβραδυντές καύσης, σε σχέση με το παρθένο πολυμερές. Αυτό οφείλεται στη δράση των προσθέτων τα οποία κατά την θέρμανση απελευθερώνουν αέρια όπως NH₃, PH₃, H₂O και ρίζες Br· ή NO· ανάλογα με την περίπτωση.
- Οι θερμοκρασίες Τ_d, δηλαδή οι θερμοκρασίες στον μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας στις συστάσεις με τους επιβραδυντές καύσης, είναι υψηλότερες σε σχέση με εκείνη του παρθένου για τις συστάσεις διογκούμενου συστήματος FR3, FR22. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την καύση, σχηματίζεται ένα θερμικά σταθερό πορώδες απανθράκωμα, το οποίο αποτελεί φυσικό εμπόδιο και λειτουργεί ως μονωτής στη μεταφορά θερμότητας και μάζας, εμποδίζοντας έτσι της συντήρηση και εξάπλωση της καύσης. Αντίθετα στην FR10 παρατηρήθηκε μείωση της Τ_d λόγω της παρουσίας PH₃ και οξειδωτικών ριζών Br·.
- Από τα αποτελέσματα του TGA τα FR3 και FR22 σχημάτισαν ένα θερμικά σταθερό απανθράκωμα, κάτι που αντικατοπτρίζεται στο υπόλειμμα R(%) του TGA (12.0 και 8.5 αντίστοιχα). Το FR22 έχει χαμηλότερο υπόλειμμα καύσης, καθώς περιέχει χαμηλότερη συγκέντρωση FR προσθέτων.
- Από την επεξεργασία των δειγμάτων με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC, προκύπτει ότι μετά την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης μειώνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) σε σχέση με το παρθένο υλικό. Από την άλλη η θερμοκρασία τήξης T_m μεταξύ του

παρθένου PP και της συνταγής FR10, δεν παρουσιάζει μεγάλη διαφορά, καθώς το πρόσθετο βρίσκεται σε πολύ μικρή συγκέντρωση.

- Η κρυσταλλικότητα του υλικού μειώνεται με την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης και στις τρεις (3) συστάσεις. Το παρθένο PP είναι ένα ημικρυσταλλικό υλικό με ποσοστό κρυσταλλικότητας περίπου 30% και με την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης κυμαίνεται στο 27-29 %.
- Από την μελέτη DSC σε οξειδωτικές συνθήκες, η θερμοκρασία οξείδωσης του FR22 (~257°C) είναι υψηλότερη από το PP, FR3 και FR10, κάτι που υποδηλώνει ότι το υλικό αυτό θα αντέξει στις ακραίες συνθήκες της γήρανσης, ενώ οι FR3, FR10 επιδεικνύουν χαμηλότερη OOT από το PP αναφοράς, γεγονός που σημαίνει ότι τα συγκεκριμένα συστήματα FRs επιταχύνουν την οξείδωση.

7.2. Προσδιορισμός MFR, μηχανικές ιδιότητες και UL-94

Η προσθήκη επιβραδυντών καύσης στο παρθένο πολυπροπυλένιο επηρέασε με διαφορετικό τρόπο την κάθε σύσταση. Ο προσδιορισμός του ρυθμού ροής τήγματος, γίνεται στους 230°C, θερμοκρασία στην οποία τα πρόσθετα παραμένουν άτηκτα, εμποδίζοντας έτσι την ομαλή ροή του υλικού. Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει τη ροολογική συμπεριφορά του υλικού είναι και η συγκέντρωση και ποιότητα του προσθέτου, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, το FR10, που περιέχει την μικρότερη ποσότητα προσθέτου (2%) εμφάνισε τον υψηλότερο ρυθμό ροής τήγματος (3.63) λόγω της ύπαρξης συνεργιστικών προσθέτων στάλαξης. Ο υψηλός αυτός ρυθμός ροής καθιστά το υλικό αυτό δύσκολο στην επεξεργασία για την παραγωγή σωλήνων. Από την άλλη η σύσταση FR22 που περιέχει το πρόσθετο Flamestab NOR116, διατήρησε το MFR του παρθένου πολυμερούς, ενώ στην FR3 λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης το MFR μειώθηκε. Οι μηχανικές ιδιότητες αποτελούν χαρακτηριστικό των προς εξέταση υλικών. Πριν την υποβολή θερμικής γήρανσης, τα προς εξέταση υλικά FR3, FR22, FR10, εμφανίζουν αύξηση στην τιμή της μέγιστης

επιμήκυνσης (από 66.2 εώς 131.2 %) σε σχέση με το παρθένο υλικό (61.6 %) ενώ η μέγιστη τάση στον εφελκυσμό παραμένει σχεδόν σταθερή (26 MPa). Το FR10, που περιέχει μικρό ποσοστό προσθέτου (2%) διατηρεί τις μηχανικές ιδιότητες του PP και στον εφελκυσμό και στην κρούση. Από την άλλη τα FR3 και FR22 έχουν χαμηλή αντοχή στην κρούση με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζονται ως ψαθυρά. Μετά τη θερμική γήρανση στους 110°C, παρατηρήθηκε ότι η σύσταση FR10 διατήρησε τις μηχανικές ιδιότητες του πολυπροπυλενίου χωρίς αυτές να αλλοιωθούν, ενώ στους 150°C το υλικό καταστράφηκε στις 10 ημέρες και επομένως δεν μπόρεσαν να ληφθούν περεταίρω μετρήσεις. Από την άλλη η σύσταση FR22, που περιέχει HALS, οι μηχανικές ιδιότητες έμειναν αναλλοίωτες σε σχέση με τις αρχικές, κάτι που οφείλεται στον σταθεροποιητή θερμότητας NOR 116. Η σύσταση FR3 επίσης υποβαθμίστηκε πολύ κατά τη θερμική γήρανση και δεν διατήρησε τις ιδιότητες της στους 150°C. Η δοκιμή καύσης UL 94 αποτελεί έγκυρη ένδειξη της ευφλεκτικότητας ενός υλικού. Τα δείγματα εμφάνισαν καλή αντίσταση στη φλόγα, καθώς τα FR22 και FR10 χαρακτηρίστηκαν ως V2 ενώ τα δείγματα FR3, ως V0. Κατά την καύση του FR3 η αποτυχία του βαμβακιού να αναφλαγεί έδειξε ότι ελάβε χώρα αποτελεσματική δραστηριότητα επιβράδυνσης καύσης. Γίνεται σαφές λοιπόν, ότι η αναλογία πηγής άνθρακα προς όξινου καταλύτη είναι πολύ σημαντική προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή επιβράδυνση καύσης. Η σύσταση FR10, περιέχει μικρή ποσότητα αλογονούχου βρωμίου, δεν σχηματίζει απανθράκωμα και για αυτό το λόγω στάζει κατά την καύση και κατατάσσεται ως V2. Μέτα την θερμική γήρανση των υλικών, η συμπεριφορά των υλικών άλλαξε.

Συγκεκριμένα, το FR10 υποβαθμίστηκε τελείως με αποτέλεσμα στους 150°C να μην υπάρξουν δείγματα ικανά για τη μέτρηση, ενώ στους 110°C, η μέτρηση UL 94 που πραγματοποιήθηκε στις 40 ημέρες κατέταξε το υλικό ως NC (not classified) καθώς οι χρόνοι καύσης ήταν πολύ μεγάλοι, γεγονός που δείχνει ότι το πρόσθετο έχασε τις αντιπυρικές του ιδιότητες. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά του FR3, το οποίο στις 40 ημέρες στους 110°C διατήρησε την κατάταξη του ως V0, ωστόσο στους 150°C, υποβαθμίστηκε αρκετά και χαρακτηρίστηκε ως NC. Τέλος, η σύσταση FR22 που περιέχει το πρόσθετο Flamestab NOR116, επιβεβαίωσε ότι η παρουσία του NOR, δρα και ως σταθεροποιητής θερμότητας. Το FR22 διατήρησε την κατάταξή του ως V2 και στις δύο συνθήκες θερμοκρασιών.

7.3. Μελλοντική ἑρευνα

Στο πλαίσιο μελλοντικής έρευνας, είναι ιδαίτερα ενδιαφέρουσα η μελέτη του απανθρακώματος των υλικών. Με την εφαρμογή φασματομετρικού υπερύθρου μετασχηματισμου Fourier (FT-IR) μπορεί να γίνει μελέτη των κορυφών του απανθρακωμένου υλικού προκειμένου να εξεταστεί καλύτερα ο τρόπος δράσης των επιβραδυντών καύσης. Επιπλέον, η ανάπτυξη εναλλακτικών συστάσεων της FR10 που θα περιέχουν ακόμα μικρότερο ποσοστό βρωμίου και συνεργιστικών ενώσεων στάλαξης, ώστε να χαμηλώσει το ολικό βρώμιο κάτω από τα 1000 ppm και να μειωθεί και ο MFR σε αποδεκτά επίπεδα για τη μορφοποίηση σωλήνων. Αναφορικά με τις συστάσεις FR3, FR10 ενδιαφέρουσα θα ήταν και η ενσωμάτωση σταθεροποιητών στη ακτινοβολίας/θερμότητας, ώστε να βελτιωθεί η απόδοση των εν λόγω συστάσεων στη γήρναση. Τέλος, ενδιαφέρουσα θα ήταν και η διερεύνηση ενσωμάτωσης ενισχυτικών κρούσης (impact modifiers), ώστε να βελτιωθεί η κακή αντοχή στην κρούση που εμφάνισαν οι FR3, FR22. Τέλος, η μελέτη θερμικής αποικοδόμησης σε περιβάλλον αέρα και η σύγκρισή της με την αποικοδόμηση σε αδρανείς συνθήκες.

Βιβλιογραφία

- 1. Propylene Polymers. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. NJ: John Wiley & Sons, pp. 441–482.
- H. A. Maddah. "Polypropylene as a Promising Plastic: A Review". In: American Journal of Polymer Science. 2016; 6:1–11.
- S. Zhang, A. R. Horrocks. A review of flame retardant polypropylene fibres. In: Progress in Polymer Science. 2003:28, pp. 1517-1538
- 4. Polypropylene (PP) Types, Properties, Uses Structure.url: <u>https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic.</u> (10/05/2022).
- Βουγιούκα Σ. Σημειώσεις του μαθήματος: "Μηχανική Πολυμερών"., Αθήνα, 2014.
- I. Urdampilleta, A. Gonzalez, J. J. Iruin, J. C. de la Cal, J. M. Asua. Origins of Product Heterogeneity in the Spheripol High Impact Polypropylene Process. Ind. Eng. Chem. Res., 2006; 45, pp. 4178– 4187.
- X. Wang, X. Han, R. Xu. Versatile Propylene-Based Polyolefins with Tunable Molecular Structure through Tailor-Made Catalysts and Polymerization Process. Intechopen, 2019, pp. 86963.
- 8. N. P. Cheremisinoff. Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms. 2001, pp. 200–255.
- 9. K. Vladyslav, W. J. Welsh. Densities of Amorphous and Crystalline Polymers. Springer, 2007, pp. 611–617.
- 10. C. Maier, T. Calafut. Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook. NJ: William Andrew, 1998, pp 14.
- 11. Y.Kong and J.N.Hay. "The measurement of the crystallinity of polymers by DSC". In: Polymer 2002; 43: 3873–3878.

- F. J. Lanyi, N. Wenzke, J. Kaschtaand, D. W. Schubert. "On the Determination of the Enthalpy of Fusion of a- Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited". In: Advanced Engineering Materials 2021; 22: 1900796.
- 13. R. F. Landel, L. E. Nielsen. Mechanical Properties of Polymers and Composites. CRC Press, 1993, pp. 573.
- L. Shibryaeva. Thermal Oxidation of Polypropylene and Modified Polypropylene – Structure Effects. Russian Academy of Sciences, 2012; 5.
- 15. S. Al-Malaika. "Oxidative degradation and stabilisation of polymers" In: International Materials Reviews.2003,48: 165-185.
- P. Gijsman. "Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service". In: e-Polymers 2008; pp. 2–15.
- 17. Polypropylene (PP). 2022. url: https://www.bpf.co.uk/plastipedia/ polymers/PP.aspx.
- 18. A. B. Morgan, C. A. Wilkie. Flame Reatardant Polymer Nanocomposites. NJ: John Wiley Sons, Inc. 2007, pp. 1–82.
- 19. A. R. Horrocks, D. Price. Fire Retardant Materials. Woodhead Publishing Limited, 2001; 2.
- Π. Κοίλιαρης. Οικολογική προσέγγιση τεχνολογικής αναβάθμισης πολυμερών συμπύκνωσης. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ: Αθήνα, 1998.
- J. H.Troitzsch. "Methods for the fire protection of plastics and coating by flame retardant and intumescent systems year. In: Progress in Organic Coatings. 1983; 11: 41-69
- 22. G.Camino, L.Costa, M.P.L.di Cortemiglia. Overview of Fire Retardant Mechanisms. 1991; 33: 131–154.

- A. S. Luyt, S. S. Malik, S. A. Gasmi, A. Porfyris, A. Andronopoulou,
 D. Korres, S. Vouyiouka, M. Grosshauser, R. Pfaendner, R. Brüll, C.
 Papaspyrides. "Halogen-Free Flame-Retardant Compounds.
 Thermal Decomposition and Flammability Behavior for Alternative
 Polyethylene Grades" In: Polymers. 2019; 11:1479.
- 24. G. Camino. Flame retardants: intumescent systems. NJ: Springer, Inc.1997; 33: 297– 306.
- 25. Y. Chen, Q. Wang "Thermal oxidative degradation kinetics of flameretarded polyprolpylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder". In: Polymer Degradation and Stability. 2007; 92: 280–291.
- 26. H. Xie, X. Lai, R. Zhou, H. Li, Y. Zhang, X. Zeng, J. Guo. "Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene". In: Polymer Degradation and Stability. 2015; 118: 167-177.
- C.-E. Wilén, R. Pfaendner. "Design and Utilization of Nitrogen Containing Flame Retardants Based on N-Alkoxyamines, Azoalkanes and Related Compounds". In: Polymer Degradation and Stability. 2014; 8: 267-288.
- 28. P. Gabbott. Principles and Applications of Thermal Analysis. Blackwell Publishing Ltd, 2008.
- 29. Κ.Δ. Παπασπυρίδης. Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών. Αθήνα, 2014.
- 30. Α. Παππά. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. ΕΜΠ, 2004.
- 31. K. Holland-Moritzz, H. Siesler. "Infrared Spectroscopy of Polymers" In: Applied Spectometry Reviews. 1976; 11: 1-55.
- 32. B. Stuart. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley Sons, 2004.

- 33. Μ. Κουή, Ν. Αβδελίδης, Π. Θεοδωρακέας, Ε. Χειλάκου. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση. Ιn: Κάλλιπος Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015.
- 34. J. Davis. Tensile Testing Second Edition. ASM International, Ohio, 2004.
- 35. Χαριτίδης. Δομή και Μηχανικές Ιδιότητες Υλικών. ΕΜΠ, 2013.
- 36. Specifications-ULTestProcedures. url:https://media.digikey.com/ pdf/Other%20Related%20Documents/GC%20Elect/ UL_Test_Procedure.pdf.
- 37. L. H. Pham, H. D. Nguyen, J. Kim, D. Hoang. "Thermal Properties and Fire Retardancy of Polypropylene/Wood Flour Composites Containing Eco-friendly Flame Retardants". In: Fibers and Polymers. 2019; 11: 2383–2389.
- 38. X. Lai, J. Qiu, H. Li, R. Zhou, H. Xie, X. Zeng. "Thermal degradation and combustion behavior of novel intumescent flame retardant polypropylene with N-alkoxy hindered amine". In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2016; 120: 361–370.
- 39. MCA® PPM Triazine HF. url: http://www.mcatechnologies.com/ downloads/ mcappmtriazinehfdatasheet.pdf.
- A. S. Luyt, S. S. Malik, S. A. Gasmi, A. Porfyris, A. Andronopoulou, D.Korres, S.Vouyiouka, M.Grosshauser, R.Pfaendner, R.Brüll, C.Papaspyrides. "Supplementary Materials: Halogen-Free Flame-Retardant Compounds. Thermal Decomposition and Flammability Behavior for Alternative Polyethylene Grades".
- Exolit® AP 422 Fine-grained white APP (phase II) powder with low water solubility. url: https://www.clariant.com/en/Solutions/ Products/2014/03/18/16/ 31/Exolit-AP-422.
- 42. D. C. O. Marney, L. J. Russel, T. M. Soegeng, V. P. Dowling. "Mechanistic Analysis of the Fire Performance of a Fire Retardant

System". In: Journal of Fire science. 2007; 25: 471-497.

- 43. P. Zhao, C. Guo, L. Li. "Flame retardancy and thermal degradation properties of polypropylene/wood flour composite modified with aluminum hypophosphite/melamine cyanurate". In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019; 135: 3085–3093.
- J. Fang, L. Zhang, D. Sutton, X. Wang, T. Li. "Needleless Melt-Electrospinning of Polypropfibers". In: Journal of Nanomaterials. 2012.
- 45. H. Lin, H. Yan, B. Liu, L. Wei. "The influence of KH-550 on properties of ammonium polyphosphate and polypropylene flame retardant composites". In: Polymer Degradation and Stability. 2011; 96: 1382–1388.
- 46. A. Cayla, F. Rault, S. Giraud, F. Salaun, R. Sonnier, L. Dumazert. "Influence of Ammonium Polyphosphate/Lignin Ratio on Thermal and Fire Behavior of Biobased Thermoplastic: The Case of Polyamide". In: Polymer Degradation and Stability. 2019; 12: 1146.
- 47. G. Liu, W. Chen, J. Yu. "A Novel Process to Prepare Ammonium Polyphosphate with Crystalline Form II and its Comparison with Melamine Polyphosphate." In: Ind. Eng. Chem. Res. 2010; 49: 12148–12155.
- S. Gunasekaran, B. Anita. "Spectral investigation and normal coordinate analysis of piperazine." In: Indian J. Pure App. Phy. 2008; 46: 833–838.
- 49. W. M. Pudgett, W. F. Hamner. "The Infrared spectra of substituted 1,3,5 triazines." In: Indian J. Pure App. Phy 1956.
- 50. M.Aubert, T.Tirri, C.-E.Wilen."Verersatilebis(1-alkoxy-2,2,6,6tetramethylpiperidin4-yl) diazenes (AZONORs) and related structures and their utilization as flame retardants in polypropylene, low density polyethylene and high impact polystyrene " In: Polymer Degradation and Stability. 2012; 97: 1538-1446.

- R.Paendner."Nitroxyl radicals and nitroxylethers beyond stabilization: radicalgenerators for efficient polymer modification." 2006; 9: 1338–1344.
- 52. H. Xie, X. Lai, R. Zhou, H. Li. "Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescent flame retardant." In: Polymer Degradation and Stability. 2015; 118: 167–177.
- 53. J. E. Volponi, L. H. Innocentini Mei, D. dos Santos Rosa. "Use of Oxidation Onset Temperature Measurements for Evaluating the Oxidative Degradation of Isotatic Polypropylene" In: Journal of Polymers and the Environment, Vol. 12, No. 1, January 2004