

# Effect of Fire Retardants in Improvement of Combustion Restriction and Thermal Decomposition of Polyurethane Foams: A Review

M. Barikani<sup>1\*</sup>, F. Askari<sup>1</sup>, M. Barikani<sup>2</sup>, and M. Barmar<sup>1</sup>

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

2. Islamic Azad University, Science and Research Branch, Young Researchers Club, Tehran, Iran

Received 28 February 2010, accepted 15 May 2011

## ABSTRACT

Polyurethane foams are extensively used in different applications such as furnitures and sandwich structures due to better mechanical properties, higher acoustic and damping behavior, higher resistance to hydrocarbon, and aging. With respect to flammability of polyurethane materials and safety precaution in living and working environments there is a vital need to study and investigate published works on thermal decomposition, combustion and fire retardancy of polyurethane materials. Recently a new approach in improved applications of flame retardant additives and nano-composite polyurethane has been met. In this review, the thermal decomposition, combustion and fire retardancy of polyurethane foams are discussed and the effects of halogenic materials as flame retardants, inorganic compounds, blowing agents, phosphorus compounds in the form of organic and inorganic reactive additives, expandable graphite and new products based on nanocomposites are introduced and classified.

### Key Words:

polyurethane foam,  
flame retardant, thermal  
decomposition, combustion,  
nanocomposite

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [m.barikani@ippi.ac.ir](mailto:m.barikani@ippi.ac.ir)

# مروری بر اثر بازدارنده‌های اشتعال در بهبود مقاومت شعله‌وری و تجزیه گرمایی اسفنج‌های پلی‌یورتان

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و چهارم، شماره ۱،  
صفحه ۳۱-۳، ۱۳۹۰  
ISSN : 1016-3255

مهدی باریکانی<sup>۱\*</sup>، فهیمه عسکری<sup>۱</sup>، مجید باریکانی<sup>۲</sup>، محمد برمر<sup>۱</sup>

۱ - تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵  
۲ - تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، باشگاه پژوهشگران جوان

دریافت: ۸۸/۱۲/۹، پذیرش: ۹۰/۲/۲۵

## چکیده

اسفنج‌های پلی‌یورتان به دلیل مقاومت مکانیکی بهتر، ظرفیت بیشتر برای عایق صدا بودن و میرایی، مقاومت بیشتر در برابر هیدروکربن‌ها و پیرشدگی مصرف زیادی در مقایسه با سایر اسفنج‌ها در کاربردهای مختلف از مبلمان منازل تا ساختارهای ساندویچی پیدا کرده‌اند. خاصیت اشتعال‌پذیری پلی‌یورتان‌ها، اهمیت حفاظت محیط‌های زندگی و کاری در برابر آتش‌سوزی و حفظ جان افراد در آنها موجب شده است تا مطالعه و بررسی پژوهش‌های انجام شده درباره تجزیه گرمایی، اشتعال‌پذیری و بازدارندگی اشتعال آنها ضروری به نظر برسد. در سال‌های اخیر، دستاوردهای نوینی در استفاده از افزودنی‌های کارآمد برای بهبود خواص بازدارندگی اشتعال پلی‌یورتان‌ها و همچنین نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی به دست آمده است. در این مقاله، تجزیه گرمایی، اشتعال‌پذیری و بازدارندگی اشتعال در پلی‌یورتان‌ها، به ویژه اسفنج‌های پلی‌یورتانی بررسی و آثار بازدارنده‌های اشتعال اعم از ترکیبات هالوژن‌دار، ترکیبات معدنی، عوامل پف‌زا، ترکیبات فسفردار آلی و معدنی به شکل واکنش‌پذیر و افزودنی، گرافیت انبساط‌پذیر و محصولات جدید بر پایه نانوکامپوزیت‌ها مطالعه و مرور شده‌اند.

## واژه‌های کلیدی

اسفنج پلی‌یورتان، بازدارنده  
اشتعال، تجزیه گرمایی،  
شعله‌وری، نانوکامپوزیت

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

## مقدمه

پلی‌یورتان‌ها گروه بزرگی از پلیمرها هستند که از واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها یا پلی‌ایزوسیانات‌ها با دی‌ال‌ها یا پلی‌ال‌ها تهیه می‌شوند. بر اساس نسبت واکنشگرها، انواع پلی‌ال‌ها یا ایزوسیانات‌ها، کاتالیزورها و شرایط واکنش، محصولات متنوعی از آنها مانند اسفنج‌های سخت و نرم، لاستیک‌ها، الاستومرها، پوشش‌ها یا چسب‌ها تهیه می‌شوند [۱].

از آن‌جا که محصولات پلی‌یورتانی به ویژه اسفنج‌های آنها در زندگی روزمره ما حضور جدی دارند، بنابراین به منظور فهم بهتر تجزیه گرمایی و احتراق و نیز آثار بازدارنده‌های اشتعال بر افزایش مقاومت اشتعال آنها، ساختار این پلیمرها همراه با آثار متنوع بازدارنده‌های مختلف اشتعال مورد توجه جدی قرار گرفته‌اند [۲].

به طور کلی، آتش‌گیری و شعله‌ور شدن مشکل عمده مواد پلیمری و سنتزی در مقایسه با مواد معدنی و طبیعی است. بنابراین، لازم است تا برای کاهش خطر کاربری آنها تلاش‌های گسترده‌ای انجام شود. این موضوع برای پلی‌یورتان‌ها که کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف مانند مبلمان، یخچال و سایر وسایل آشپزخانه، صنایع اتومبیل، عایق‌های گرمایی و صوتی، ساختمان و سایر موارد دارند، اهمیتی ویژه می‌یابد. حقیقت امر این است که پلی‌یورتان‌ها موادی آلی‌اند و به آسانی آتش می‌گیرند. اما، با انجام تدابیری می‌توان خطرات آتش‌گیری این مواد را به طور محسوسی کاهش داد. این تدابیر شامل افزودن مواد بازدارنده اشتعال، اجرای تغییرات در فرمول‌بندی و ساختار پلیمر و تغییر در طراحی ساخت با قراردادن لایه‌های جداکننده یا تهیه مواد به شکل کامپوزیت است. اجرای تغییرات برای کاهش آتش‌گیری و احتراق پلی‌یورتان‌ها با توجه به تنوع محصولات و کاربردهای مختلف آنها متفاوت است [۳].

به طور کلی، ساز و کار اثر بازدارنده‌های اشتعال شامل یکی از مراحل زیر است:

الف - واکنش با شعله و جلوگیری از گسترش واکنش‌های حاصل با غیرفعال کردن رادیکال‌های به وجود آمده،

ب - خفه کردن شعله با پوشاندن گازها و جدا نگه داشتن پلیمر و اکسیژن،

ج - سرد کردن شعله با خارج کردن انرژی و کاهش دمای آن،

د - تشکیل زغال و ایجاد فاصله بین پلیمر جامد و محصول تجزیه شده و  
ه - پف کردن و متورم شدن پلیمر و ایجاد خط فاصل گرمایی بین شعله و محصول حاصل از تجزیه گرمایی.

چند هزار ماده شیمیایی مختلف وجود دارند که ادعا می‌شود این مواد

۵	مقدمه
۶	شیمی پلی‌یورتان
۶	آثار ساختار بر پایداری گرمایی
۸	اثر ساختار شیمیایی مواد تشکیل دهنده
۸	اثر قطعه‌های سخت
۹	اثر پلی‌ال‌ها
۹	اثر پیوند عرضی
۹	اثر پیوند عرضی ایزوسیانات‌ها
۹	اثر ساختار دی‌ایزوسیانات‌ها
۹	اثر نسبت‌های مولی
۱۰	اثر زنجیرافزاها
۱۰	اثر گروه‌های مقاوم گرمایی ناجورحلقه
۱۰	تجزیه گرمایی پلیمر خالص
۱۱	تجزیه گرمایی در مجاورت افزودنی‌های بازدارنده اشتعال
۱۳	برشستگی
۱۳	احتراق پلیمر خالص
۱۴	سمیت گازهای احتراق
۱۴	اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان
۱۵	بازدارنده‌های اشتعال
۱۵	عوامل پف‌زای بازدارنده اشتعال
۱۶	بازدارنده‌های اشتعال گرماتورمی
۱۶	انواع شیمیایی
۱۶	انواع فیزیکی
۱۸	بازدارنده‌های اشتعال معدنی
۱۸	آلومینیم تری‌هیدرات
۱۹	منیزیم هیدروکسید
۱۹	ترکیبات آنتیموان
۱۹	پودر سرامیک
۱۹	ملامین
۱۹	بازدارنده‌های اشتعال فسفردار
۲۳	بازدارنده‌های اشتعال هالوژن‌دار
۲۳	ترکیبات واکنش‌پذیر هالوژن‌دار
۲۴	ترکیبات بازدارنده بور
۲۵	نانوکامپوزیت‌های بازدارنده اشتعال
۲۶	نتیجه‌گیری
۲۷	مراجع

پایداری گرمایی مشتقات مختلف یورتانی نیز در جدول ۱ آمده است.

### آثار ساختار بر پایداری گرمایی

پلیمرها در طول عمر کاربری خود در معرض عوامل مختلف مثل گرما، اکسندرها و حلال‌ها قرار می‌گیرند و می‌توان پایداری آنها را در برابر این نیروها و عوامل تخریب‌کننده با اندازه‌گیری خواص مکانیکی باقی‌مانده در شرایط خاص و با انجام آزمایش مشخص کرد. به طور کلی، پایداری ماده پلیمری عبارت از دوام پلیمر مزبور در دما و زمان معین، بدون افت چشم‌گیر خواص آن است [۷]. عمل تخریب در این پلیمرها به هر دو عامل گرما و زمان بستگی دارد و پایداری پلیمر با توجه به سرعت تجزیه آن در یک دمای معین مشخص می‌شود. بدیهی است، هرچه مقدار تجزیه و تخریب در یک دمای معین کمتر باشد، پلیمر پایدارتر است. چون شکسته شدن پیوندهای شیمیایی و تشکیل مجدد آنها نقش عمده‌ای در این نوع تجزیه ایفا می‌کند، بنابراین نقش شرایط محیطی حاکم بر پلیمر بسیار حساس و مؤثر خواهد بود. برای مثال، تجزیه پلیمر در حلال یا جو بی‌اثر با تجزیه آن در محیط دارای اکسیژن تفاوت دارد. هم‌چنین، تجزیه پلیمر در محیط بسته، که در آن گازهای حاصل از تجزیه در سایر واکنش‌ها شرکت می‌کنند، با تجزیه آن در یک محیط باز، که در آن گازهای مزبور از محیط عمل خارج می‌شوند، متفاوت است.

بی‌نظمی ساختار پلیمر، شاخه‌ای بودن آن، وجود پروکسید و سایر ناخالصی‌ها بر ناپایداری پلیمر می‌افزایند. در کاربرد پلیمرها همیشه پایداری آنها در برابر اکسایش و انحلال مورد توجه بوده است. اکسیژن معمولاً یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب پلیمرهاست. هم‌چنین، پلیمرهایی که دارای گروه‌های استری، آمیدی، یورتانی و اوره‌ای هستند، نسبت به تجزیه هیدرولیتی حساس‌ترند. هر دو عامل آلودگی

جدول ۱ - پایداری گرمایی مشتقات مختلف یورتانی [۴].

دمای تجزیه (°C)	پیوندها
۱۰۰-۲۰۰	آلوفانات
۱۱۵-۱۲۵	بی‌اوره
۱۶۰-۲۰۰	اوره
۱۸۰-۲۰۰	یورتان
۲۳۵-۲۵۰	اوره جایگزین شده
۲۵۰-۲۸۰	کربودی‌ایمید
۲۷۰-۳۰۰	ایزوسیانورات

قابلیت جلوگیری از اشتعال و بازدارندگی آن را در پلیمرهای مختلف و در شرایط متفاوت دارند. مهم‌ترین این ترکیبات به گروه‌های زیر دسته بندی شده‌اند:

هالوژن‌ها: بازدارنده‌های اشتعالی که در فاز گازی عمل می‌کنند و برای واکنش هیدروژن - اکسیژن که قبلاً ایجاد شعله کرده‌اند، ایجاد مزاحمت می‌کنند. بدین ترتیب که با هیدروژن موجود تولید هیدروژن هالید کرده یا این که با ایجاد رادیکال هالوژن، رادیکال‌های آزاد حاصل از تجزیه پلیمر را غیرفعال می‌کنند.

اکسیدهای فلزی: این بازدارنده‌ها با ایجاد تغییراتی در ساز و کار تجزیه پلیمر در فاز جامد یا گازی عمل می‌کنند. برخی از مواد این گروه باعث سرد کردن و کاهش دمای شعله می‌شوند.

فسفر و ترکیبات مشابه: بازدارنده‌های این گروه با تشکیل لایه‌ای از خاکستر روی منطقه اشتعال یا تشکیل پیروفسفریک اسید غلیظ از جوشیدن پلیمر مشتعل و رسیدن اکسیژن به آن جلوگیری می‌کنند.

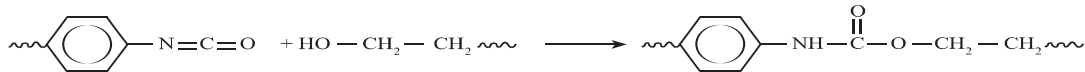
همان‌طور که در بسیاری از مقالات، کتب و اختراعات ثبت شده از سال ۱۹۶۲ تاکنون آمده است، اسفنج‌های پلی‌یورتان در حین احتراق دود سیانید و کربن مونوکسید بسیار بیشتر از سایر انواع مواد دست‌ساز بشر است. بازدارنده‌های اشتعال مصرفی در اسفنج‌های پلی‌یورتان بر پایه ترکیبات فسفردار، هالوژن‌دار، افزودنی‌های نیتروژن‌دار و مواد آلی و سایر مواد معدنی هستند.

استفاده از گروه‌های مقاوم گرمایی مانند کربوایمید، ایزوسیانورات و ناجورحلقه‌های نیتروژن‌دار نیز خاصیت بازدارندگی اشتعال را در اسفنج‌های پلی‌یورتان افزایش می‌دهند. اگر چه افزودنی‌های بازدارنده‌های اشتعال، اشتعال‌پذیری، مقدار دود و سمیت اسفنج‌های پلی‌یورتانی را کاهش می‌دهند، اما با وجود تلاش‌های انجام شده هنوز راه حل قطعی برای کاهش اشتعال‌پذیری اسفنج‌های پلی‌یورتانی بدون تضعیف خواص فیزیکی و مکانیکی آنها در مقیاس تجاری ارایه نشده است [۴].

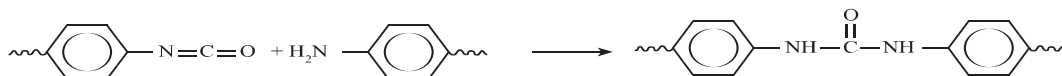
### شیمی پلی‌یورتان‌ها

پیش از بررسی موضوع بازدارندگی اشتعال در پلی‌یورتان‌ها لازم است، شرح مختصری از شیمی آنها و احتمال تشکیل ساختارهای مختلف ارایه شود. زیرا، ساختار شیمیایی این پلیمرها نیز بر خاصیت بازدارندگی اشتعال آنها اثر می‌گذارد. به طور کلی، شیمی یورتان‌ها مبتنی بر انجام واکنش‌های دی‌ایزوسیانات‌ها با خود یا مواد دارای هیدروژن فعال است که در طرح ۱ نشان داده شده‌اند [۵،۶].

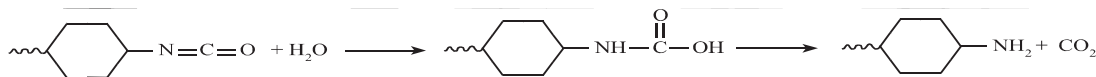
واکنش با مواد دارای گروه‌های هیدروکسیل



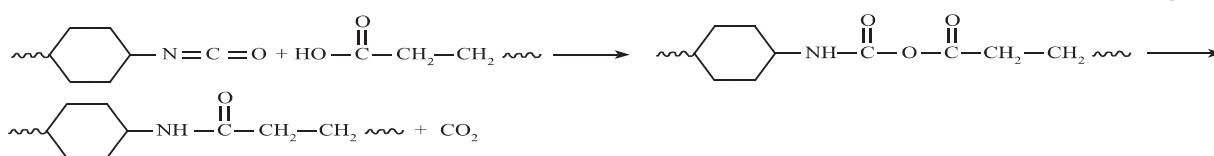
واکنش با مواد دارای گروه‌های آمینی



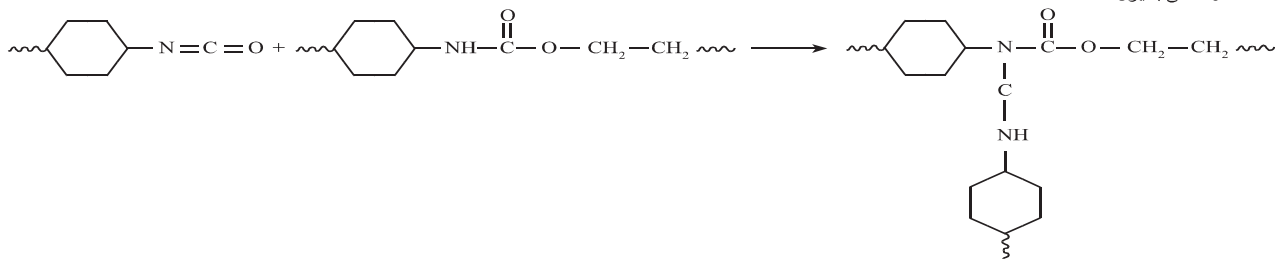
واکنش با آب



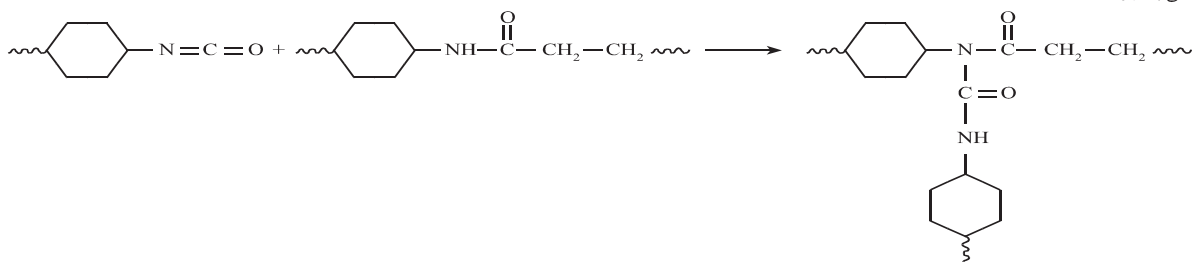
واکنش با مخلوط اسیدها



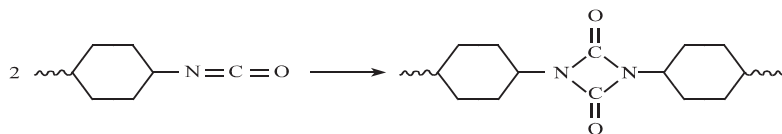
واکنش با پورتان‌ها



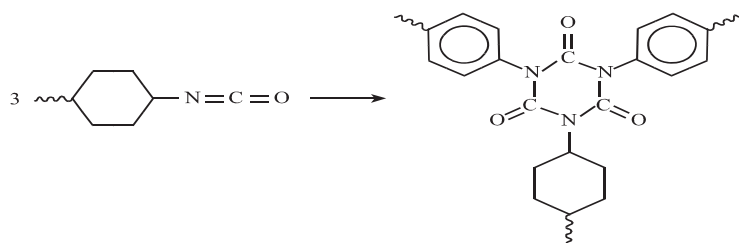
واکنش با اوره‌ها



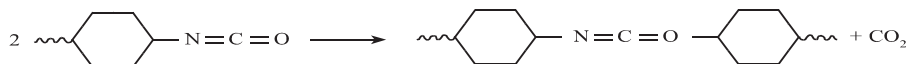
واکنش دایمر شدن



واکنش تریمر شدن



تشکیل کربودی ایمید



طرح ۱- واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها با خود و مواد دارای هیدروژن فعال.

جدول ۲ - اثر تقارن ساختاری دی‌ایزوسیانات بر مقاومت گرمایی پلی‌یورتان [۱۷].

در صد ایزومر ۴و۲ در ایزوسیانات	دمای تغییر شکل (°C)
۱۵	۱۲۶
۱۰/۸	۱۳۱
۵/۴	۱۳۹
۰	۱۴۸

بررسی‌های آنها نشان داد، مشتقات تری‌آزین ترکیبات پایداری در برابر گرما هستند. Backus و همکاران [۱۳] آتش‌گیری و پایداری گرمایی پلیمرهای بر پایه ایزوسیانات را در مجموعه‌ای از مدل‌های پلی‌یورتان و پلی‌اوره بررسی و مطالعه کردند. باید توجه داشت، ترکیبات مقاوم در برابر اشتعال از موادی به دست می‌آیند که در برابر گرما پایداری، غیرقابل تبخیر و تجزیه هستند یا در اثر تجزیه، محصولات اشتعال‌ناپذیر تولید می‌کنند. عوامل اصلی تعیین پایداری گرمایی پلی‌یورتان‌ها عبارتند از: ماهیت مواد تشکیل‌دهنده واکنش و شرایط و روش تهیه پلیمر مربوط.

#### اثر ساختار شیمیایی مواد تشکیل‌دهنده

پایداری گرمایی الاستومرهای پلی‌یورتان به ترکیب شیمیایی موادی که در فرمول بندی آنها به کار رفته است، بستگی دارد [۱۵]. آثار تعدادی از پارامترهای مهم و مؤثر در پایداری گرمایی یورتان‌ها به شرح زیرند:

#### اثر قطعه‌های سخت (hard segment)

وجود قطعه‌های سخت، نیروی جاذبه بین مولکولی و پیوندهای عرضی در زنجیر پلیمر، باعث تقویت خواص فیزیکی و مکانیکی در دماهای بالا می‌شود [۱۶]. اگرچه پیوندهای عرضی می‌توانند هم در قطعه‌های سخت و هم در قطعه‌های نرم پلیمر وجود داشته باشند، ولی جاذبه‌های بین‌مولکولی معمولاً بین قطعه‌های سخت پلیمر موجودند. بنابراین

جدول ۳ - اثر ساختار شیمیایی بر پایداری گرمایی پلی‌یورتان [۱۸].

نوع گروه یورتان	بالا ترین دمای تقریبی پایداری (°C)
n-Alkyl - NH-COO-n-Alkyl	۲۵۰
Aryl-NH-COO-n-Alkyl	۲۰۰
n-Alkyl-NH-COO-Aryl	۱۸۰
Aryl- NH- COO-Aryl	۱۲۰

اسیدی یا قلیایی در این عمل نقش کاتالیزور را ایفا می‌کنند و وجود آنها پایداری پلیمر را به طور محسوسی کاهش می‌دهد. به طور خلاصه، خواص مطلوبی را که یک پلیمر باید در دماهای بالا داشته باشد، می‌توان چنین بیان کرد [۸]:

۱ - حفظ خواص مکانیکی و داشتن دمای ذوب و نرمی بالا،

۲ - مقاومت زیاد در برابر گسیختگی گرمایی و

۳ - مقاومت زیاد در برابر آثار شیمیایی مثل اکسایش و آب‌کافت.

دمای نرمی را می‌توان با افزایش نیروهای بین مولکولی زنجیرها افزایش داد. افزایش نیروهای بین مولکولی نیز با به کار بردن گروه‌های جانبی قطبی که امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی را افزایش می‌دهند و نیز با ایجاد شبکه‌های واقعی در زنجیرها امکان پذیر است. از دیگر روش‌های افزایش دمای نرمی پلیمر، ایجاد نظم بیشتر در زنجیر پلیمر است که امکان افزایش درجه تبلور در زنجیر را میسر می‌سازد. این امر با انتخاب گروه‌های حجیم حلقوی به ویژه آنهایی که در وضعیت پاراستخلاف می‌دهند، امکان پذیرتر است [۹].

ساده‌ترین روش افزایش پایداری گرمایی، شامل انتخاب گروهی از مواد دارای پیوندهای قوی شیمیایی است، در نتیجه موادی که دارای ساختار متراکم هستند، در این گروه قرار می‌گیرند [۸]. به طور کلی، برای افزایش پایداری گرمایی پلیمر باید:

الف - تنها مواد دارای قوی‌ترین پیوندهای شیمیایی به کار برده شوند.

ب - ساختار مواد طوری باشد که جا به جایی مولکول‌ها به سادگی امکان پذیر نباشد.

ج - بیشترین حالت رزونانسی در فرمول امکان پذیر باشد.

د - همه ساختارهای حلقوی دارای زوایای پیوندی نرمال باشند.

ه - تکرار پیوندها تا حد ممکن عملی شود.

پلی‌یورتان‌ها از گروه‌های پلیمری پیچیده‌ای هستند. این پیچیدگی نه تنها به نوع ساختار مواد تشکیل‌دهنده و مقدار استفاده آنها بستگی دارد، بلکه به دلیل وجود بسیاری از پلیمرهای معروف تجاری دیگر نیز در ساختار پلیمری آنهاست. به غیر از یورتان که ساختار اصلی پلی‌یورتان را تشکیل می‌دهد، گروه‌های دیگری مثل اوره، ایزوسیانات، آلوفانات، بی‌اوره، یورتیدین و کربودی‌ایمید نیز در ساختار پلیمر وجود دارند. دو گروه مهم دیگر نیز در ساختار پلی‌یورتان وجود دارند که منشأ یورتانی ندارند. این گروه‌ها عبارتند از: گروه‌های اتری و گروه‌های استری.

در زمینه پایداری گرمایی یورتان‌ها مطالعات زیادی انجام شده است [۱۰-۱۳] که به عنوان مثال می‌توان از پایداری گرمایی ترکیبات مدل نام برد که توسط Sheehan و همکاران [۱۴] بررسی و مطالعه شده‌اند.

### اثر پیوند عرضی

ایجاد پیوندهای عرضی در الاستومرهای یورتان، با به کارگیری مواد اولیه دارای ظرفیت بیشتر از ۲ و استفاده از دی‌ایزوسیانات اضافی امکان‌پذیر است. افزایش پیوندهای عرضی در زنجیر الاستومرهای پلی‌یورتان، همانند بسیاری از پلیمرها، باعث افزایش پایداری گرمایی می‌شود. زیرا برای تجزیه کامل پلیمر، باید پیوندهای شیمیایی بیشتری شکسته شوند، بنابراین پلیمر پایدارتر می‌ماند. پیوندهای عرضی مختلف مؤثر بر پایداری گرمایی که در الاستومرهای یورتان با به کارگیری ایزوسیانات اضافی به وجود می‌آیند، شامل: آلفانات‌ها، بی‌اوره‌ها و ایزوسیانات‌ها هستند که در بین آنها، ایزوسیانات‌ها باعث ایجاد پایداری گرمایی بیشتری در پلی‌یورتان‌ها می‌شوند [۲۳].

### اثر پیوند عرضی ایزوسیانات

پیوند عرضی ایزوسیانات‌ها افزون بر افزایش سختی پلیمر دارای ساختاری مقاوم در برابر گرماسخت و دمای تجزیه آن بالاست (جدول ۴). تریمر شدن ایزوسیانات برای تشکیل ایزوسیانات اولین بار توسط Hoffman گزارش شد. وی تری فنیل ایزوسیانات را با به کار بردن فنیل ایزوسیانات در مجاورت کاتالیزور تری اتیل فسفین سنتز کرد. تولید و ایجاد ساختار ایزوسیانات در پلی‌یورتان‌ها به منظور ازدیاد پایداری گرمایی آنها به آسانی امکان‌پذیر است و مواردی نیز در این زمینه گزارش شده است [۲۴، ۲۵]. بنابراین، می‌توان با جانسین کردن بخشی از پیوندهای یورتانی با گروه‌های مقاوم در برابر گرما، از جمله ایزوسیانات، پایداری گرمایی و اشتعال‌پذیری پلی‌یورتان‌ها را افزایش داد.

### اثر ساختار دی‌ایزوسیانات‌ها

اثر ساختار شیمیایی پنج نوع دی‌ایزوسیانات مختلف بر پایداری گرمایی الاستومرهای یورتان، با استفاده از گرماسنجی پوشی تفاضلی و تجزیه گرمایی گرماسنجی مقایسه و پایداری پلی‌یورتان‌های تهیه شده از پنج نوع مختلف دی‌ایزوسیانات بررسی شدند. بر اساس نتایج به دست آمده، ترتیب پایداری گرمایی آنها برحسب ساختار شیمیایی دی‌ایزوسیانات‌ها به شکل زیر است [۲۷، ۲۸]:



### اثر نسبت‌های مولی

نسبت‌های مختلف مولی پلی‌ال دی‌ایزوسیانات بر پایداری گرمایی

همان‌طور که قطعه‌های نرم تشکیل‌دهنده پلیمر می‌توانند بر خواص آن در دماهای پایین اثر زیادی داشته باشند، تصور می‌شود، ساختار قطعه‌های سخت نیز اثر قابل توجهی بر خواص پلیمر در دماهای بالا دارد.

در پژوهش‌هایی که توسط Britain درباره الیاف یورتان انجام شده است و نتایج آن برای بسیاری از سایر پلی‌یورتان‌ها نیز مصداق دارد، اثر تقارن ساختاری دی‌ایزوسیانات‌ها بر مقاومت گرمایی بررسی شده است [۱۷]. جدول ۲ بهبود مقاومت گرمایی پلی‌یورتان را در اثر افزایش تقارن ساختاری دی‌ایزوسیانات به وضوح نشان می‌دهد.

با توجه به مطالبی که بحث شد، یکی از عوامل اصلی تعیین پایداری گرمایی یورتان‌ها، ماهیت مواد اصلی تشکیل‌دهنده پلیمر است. جدول ۳ که نشان‌دهنده اثر ساختار شیمیایی بعضی از مواد اولیه تشکیل‌دهنده پلیمر بر پایداری گرمایی است، نیز گویای این مطلب است [۱۸].

Matuszak و Frisch [۱۹] با پیرولیز ترکیبات مدل کربامیت‌ها، یورتان‌ها و پلی‌یورتان -اوره‌ها در فشار جو و اندازه‌گیری سرعت ثابت تجزیه گرمایی آنها، با تعیین مقدار کربن دی‌اکسید متصاعد شده، رابطه پایداری گرمایی ساختارهای شیمیایی را به ترتیب زیر نشان دادند:

سیکلوآلیفاتیک > آرالکیل > آروماتیک

آرالکیل به رادیکالی گفته می‌شود که در آن یک گروه آریل جای‌گزین هیدروژن آلکیل شده باشد.

### اثر پلی‌ال‌ها

پلی‌ال‌های استری و اتری یکی از بخش‌های اصلی و برجسته تشکیل‌دهنده ساختار پلی‌یورتان‌ها هستند. پلی‌استرها، پایداری گرمایی بهتری در مقایسه با پلی‌اترها دارند و مقاومت آنها در برابر اکسایش نسبتاً خوب است [۲۰]. برتری پایداری پلی‌استرها با اندازه‌گیری‌هایی از تنش پلیمرهای مربوط در هوا و نیتروژن مشخص شده است [۲۱، ۲۲].

جدول ۴ - دمای ذوب نمونه‌هایی از ساختار ایزوسیانات

تریمر	دمای ذوب (°C)
فنیل ایزوسیانات	۲۸۶
دی‌فنیل ایزوسیانات	۳۷۴
۱- نفتیل ایزوسیانات	۳۵۵
۲- نفتیل ایزوسیانات	۳۴۴

مقاومت گرمایی بهتر تهیه کرد [۳۱-۳۳].

### تجزیه گرمایی پلیمر خالص

گرما از عواملی است که موجب تجزیه و تخریب پلی‌یورتان‌ها و اتصالات زنجیرهای یورتانی، بی‌اوره‌ای و آلفاناتی می‌شود. اتصالات بی‌اوره‌ها و آلفانات‌ها در برابر گرما ضعیف‌اند. تجزیه آنها از دمای  $110^{\circ}\text{C}$  شروع و تا دمای  $170^{\circ}\text{C}$  کامل می‌شود. در اثر پیرولیز هر دو به مواد اولیه تبدیل می‌شوند. در بین این مواد پایدارگی گرمایی یورتان‌ها، نزدیک به اوره‌ها هستند، اما گروه‌های ایزوسیانات‌ها در برابر گرما گروه‌های مقاوم‌تری هستند [۳۴].

Grassie و Mendoza تجزیه گرمایی نوعی پلی‌یورتان بر پایه متیلن دی‌پارا فنیلن دی‌ایزوسیانات (MDI) و پلی‌اتیلن گلیکول را بررسی کردند. آنها محصولات چگال‌پذیر حاصل از تخریب را کربن دی‌اکسید، اتیلن گلیکول و کمی آب گزارش کردند [۳۵].

مطالعه مونومرها و الیگومرهای تشکیل شده از پلیمر اصلی نشان می‌دهد، واکنش اولیه واپلیمر شدن اتفاقی است و محصولات با دمای جوش بالا و اتصالات اوره از واکنش‌های ثانویه ایزوسیانات با  $4.4^{\circ}\text{C}$ - متیلن دی‌آنیلین (MDA) به دست می‌آیند. آب و اتیلن گلیکول ممکن است، جزء محصولات ثانویه تخریب قطعات گلیکولی پلیمر باشند. واکنش‌های اصلی تجزیه یورتان‌ها مطالعه شده توسط Grassie و

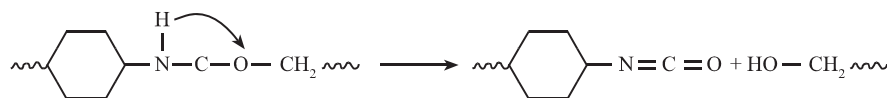
پلی‌یورتان‌ها مؤثر است و با افزایش نسبت مولی به عنوان مثال از  $1/2$  به  $1/6$  پایداری گرمایی افزایش می‌یابد [۲۹].

### اثر زنجیرافزاها

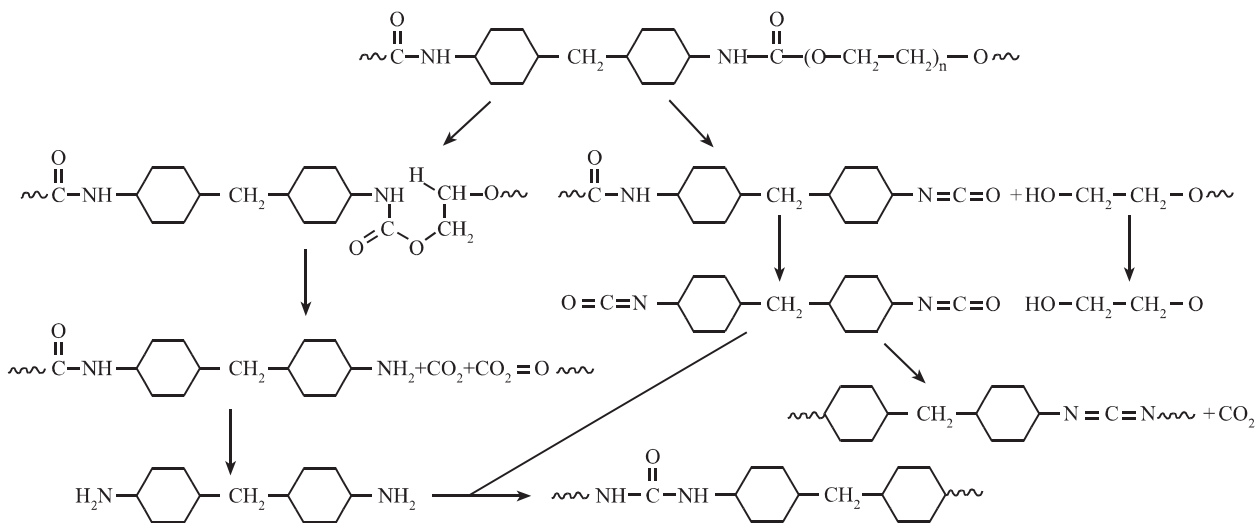
بررسی‌های انجام شده روی اثر زنجیرافزاها نشان می‌دهد، ساختار زنجیرافزاها اثر مشخصی بر پایداری گرمایی دارند و هرچه تقارن مولکولی در آنها بیشتر باشد، افزایش پایداری گرمایی بیشتر است. زیرا در این حالت، هم امکان آرایش بهتر زنجیرهای پلیمری وجود دارد و هم امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی بیشتر می‌شود. با به کارگیری زنجیرافزاهای دی‌آمینی، پایداری گرمایی بیشتری در مقایسه با زنجیرافزاهای دی‌الی حاصل می‌شود که علت آن ایجاد ساختار اوره‌ای در زنجیر و امکان ایجاد پیوندهای عرضی و پیوندهای هیدروژنی بیشتر است. افزون بر این، سختی پلیمر حاصل نیز افزایش می‌یابد [۳۰].

### اثر گروه‌های مقاوم گرمایی ناجورحلقه

از روش‌های جدیدی که برای افزایش پایداری گرمایی پلی‌یورتان‌ها به کار برده شده است، تعدیل ساختار شیمیایی آنها با گروه‌های مقاوم گرمایی ناجورحلقه است. بدین منظور که با وارد کردن یک گروه گرمای مقاوم امید در ساختار دی‌ال یا دی‌ایزوسیانات و به کارگیری دی‌ال یا دی‌ایزوسیانات حاصل در تهیه پلی‌یورتان‌ها می‌توان یورتانی با

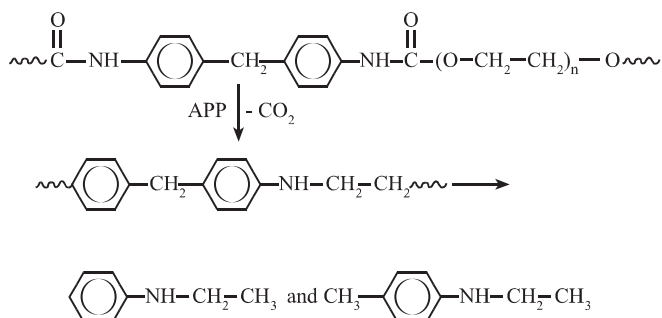


واپلیمر شدن یورتان



طرح ۲- واکنش‌های اصلی تجزیه یورتان‌های مطالعه شده توسط Grassie و Mendoza.





طرح ۳ - تجزیه گرمایی پلی‌یورتان گرمانرم در مجاورت آمونیوم پلی فسفات.

اتصالات ایزوسیاناتی غالب هستند.

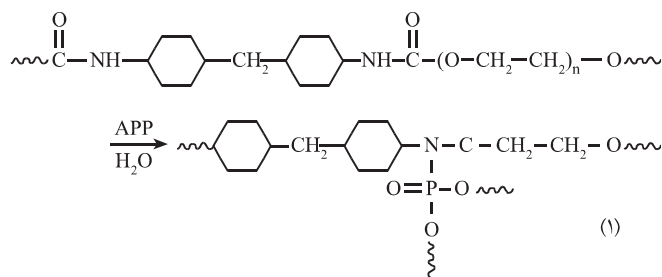
ب - در اسفنج‌هایی که از PPG‌های با وزن مولکولی کمتر استفاده می‌شود، امکان تبخیر شدن آنها نسبت به PPG‌های با وزن مولکولی بیشتر و ایزوسیانات‌ها بیشتر فراهم است.

ج - بیشتر شدن شبکه سخت با اتصالات ایزوسیاناتی، نفوذ مواد تبخیر پذیر ایجاد شده در اثر پاره شدن‌های بعدی هر پیوند یورتانی یا پیکره گلیکولی را محدود می‌کند.

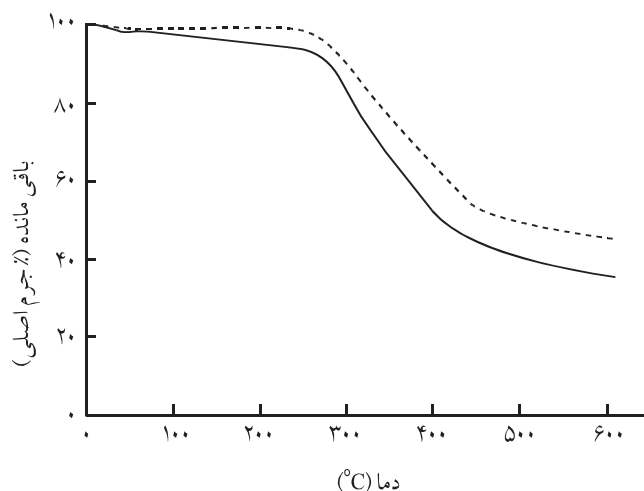
### تجزیه گرمایی در مجاورت افزودنی‌های بازدارنده اشتعال

Grassie و Mendoza [۳۸] تجزیه گرمایی پلی‌یورتان گرمانرم تهیه شده از ایزوسیانات MDI و پلی‌اتیلن گلیکول را در مجاورت آمونیوم پلی فسفات APP به عنوان بازدارنده اشتعال بررسی کردند و دریافتند، APP بدون شکافتن زنجیر PU تشکیل  $CO_2$  را تسریع می‌کند. این واکنش ممکن است از راه انتقال حلقه چهار عضوی انجام شود و محصول واکنش آمین‌های نوع دوم باشد (طرح ۳).

مطابق واکنش (۱)، واکنش تسریع شده دیگر شامل جدا شدن مولکول آب حاصل از واکنش عامل اسیدی پلی فسفات و هیدروژن پلی‌یورتان است:



واکنش غالب دیگر، فرایند تجزیه یورتان به مونومرهای اولیه است. این واکنش واپلیمر شدن با کاتالیزور اسیدی و APP تسریع می‌شود (طرح ۴).



شکل ۱ - گرمانگاشت TGA برای اسفنج‌های تولید شده با: (PPG2000)(--) و PPG200(-) [۳۷].

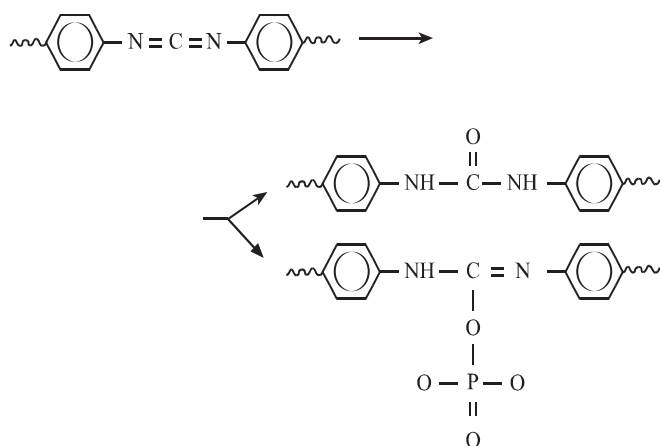
Mendoza در طرح ۲ نشان داده شده است.

Ravey و Pearse [۳۴] بر این باور بودند، واپلیمر شدن و ساز و کار حلقه شش عضوی، دو ساز و کار غالب در پاره شدن زنجیر پلی‌یورتانی است و سرعت واپلیمر شدن بسیار بیشتر از تجزیه از راه حلقه شش عضوی است. در اثر تجزیه، ایزوسیانات تبخیر و از پلی‌ال جدا می‌شود. اگر از آزاد شدن ایزوسیانات جلوگیری شود، ایزوسیانات مجدداً با پلی‌ال واکنش می‌دهد و ساز و کار حلقه شش عضوی مورد توجه قرار می‌گیرد. اسفنج‌های سخت با مقدار اضافی ایزوسیانات، با ترمیر شدن ایزوسیانات‌ها تهیه می‌شوند.

Dick و همکاران [۳۶] پژوهش‌هایی را روی اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان بر پایه ایزوسیانات تهیه شده از پلی‌پروپیلن گلیکول با وزن‌های مولکولی متفاوت ۲۰۰، ۴۲۵، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ و ایزوسیانات با شاخص ایزوسیاناتی متفاوت انجام دادند. شاخص ایزوسیانات نسبت اکی‌والان ایزوسیانات به الکل را در واکنش پلیمر شدن نشان می‌دهد.  $^{13}C$  NMR حالت جامد به همراه TGA و DSC نشان می‌دهد، تجزیه گرمایی اسفنج‌های تولید شده متفاوت بوده و در پلی‌ال با وزن مولکولی ۲۰۰ سریع‌تر از سایر اسفنج‌هاست. هم‌چنین، مقاومت گرمایی پلی‌ال با وزن مولکولی ۲۰۰ بیشتر از سایر انواع پلی‌ال‌هاست (شکل ۱).

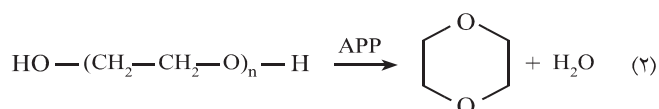
تفاوت‌های اشتعال پذیری و پایداری گرمایی چهار اسفنج بررسی شده که در آنها از پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG) استفاده شده بود، به ترتیب زیر دسته بندی شدند:

الف - پایداری گرمایی کمتر اتصالات یورتانی باعث واپلیمر شدن و تولید PPG آزاد از اسفنج‌هایی می‌شود که در آنها واحدهای یورتانی بر



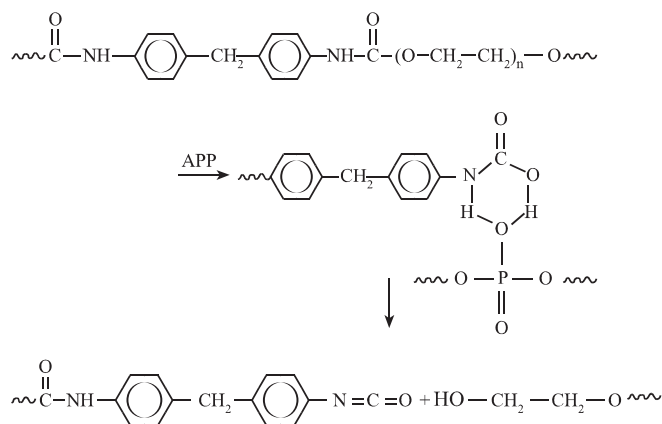
طرح ۶- واکنش کربودی‌ایمید در مجاورت APP و در نبود آن.

زیادی از این مواد در بین محصولات تبخیر شده موجودند:



جالب توجه است، یورتان‌های شامل قطعه‌های نرم و کوتاه دارای محصولات ثانویه متفاوتی در مقایسه با یورتان‌های دارای قطعه‌های نرم و بلندند [۳۹]. برای مثال، محصول تخریب در مورد اول، کربودی‌ایمید و در مورد بعدی اتیلن است. هم‌چنین نشان داده شده است، بستر متحرک امکان آزاد شدن سریع واحدهای ایزوسیانات را از محل واکنش فراهم می‌کند. بنابراین، از جفت شدن بعدی برای ایجاد کربودی‌ایمید جلوگیری می‌شود. به عبارت دیگر، با افزایش وزن مولکولی قطعه‌های نرم، ممکن است ساز و کار واکنش انتقال به شکل ساز و کار حلقه‌شش‌عضوی باشد، زیرا حین تخریب گرمایی، اتیلن آزاد می‌شود. به طور کلی، بازدارنده‌های اشتعال دارای فسفر حداقل واکنش‌پذیری را در فاز متراکم دارند و بیشتر فسفرها در باقی‌مانده موجود و بخشی از آن در محصولات با دمای جوش زیاد جدا می‌شوند. وقتی که وزن مولکولی بخش‌های نرم زیاد باشد، ساختارهای ایزوسیاناتی همراه با APP، ترکیباتی با دمای جوش بالا ایجاد می‌کنند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که وجود نیتروژن کمتر در پلیمر، اثر APP را در ساز و کار تخریب گرمایی پلی‌یورتان کمتر می‌کند.

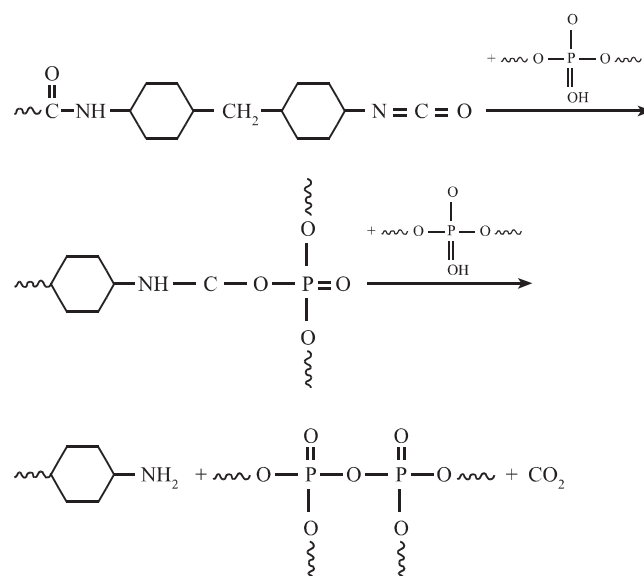
به طور کلی، سامانه‌های گرماتورمی مانند آمونیوم پلی‌فسفات که عامل مؤثری در ایجاد زغال‌اند، بسیار کارا هستند. ولی به دلیل گرانی، بیشتر در سامانه پوشش‌های پلی‌یورتانی استفاده می‌شوند. در چنین سامانه‌هایی عامل افزودنی گرماتورمی دیگر مانند نمک ملامین دار پنتا اریتریتول اسید فسفات باعث خاصیت هم‌افزایی APP می‌شود [۴۰] رفتار آتش‌گیری اسفنج‌های نرم و سخت حاوی مقدار تقریبی ۱۰ درصد بازدارنده‌های



طرح ۴- واکنش واپلیم‌ر شدن پلی‌یورتان با APP.

گروه ایزوسیانات حاصل ممکن است، اولاً با آب ایجاد شده در محیط واکنش داده و تولید متیلن دی‌آیلین کند. این ترکیب حدواسط با MDI واکنش داده و ساختار اوره‌ای را در پلیمر افزایش می‌دهد. ثانیاً گروه‌های ایزوسیانات با پلی‌فسفریک اسید واکنش داده و CO<sub>2</sub> تولید کنند (طرح ۵).

همان‌طور که قبلاً گفته شد، ایزوسیانات در نبود APP، در واکنش با آب، کربودی‌ایمید و گاز کربنیک تولید می‌کند. اما، در مجاورت APP به سرعت با پلی‌فسفریک اسید واکنش داده و ساختار اوره‌ای یا شبکه‌ای می‌سازد (طرح ۶). عدم وجود گلیکول در بین محصولات واکنش ممکن است به دلیل آب‌گیری به شکل دی‌اکسان و آب باشد که مقدار



طرح ۵- واکنش گروه ایزوسیانات و تشکیل ساختار اوره‌ای در پلیمر.

ایزوسیانات، افزودنی‌های بازدارنده اشتعال، رنگدانه‌ها، عامل اسفنج‌زای متیلن کلرید و رطوبت زیاد، فروپاشی لایه‌های اسفنج، جریان هوا، اندازه بسیار ریزسلول، اندازه قطعه اسفنج، وجود بسیار کم فلزات یا مقدار هیدروپروکسیدها و اتیلن اکسید در پلی‌ال. برای جلوگیری از سوختگی در اسفنج نرم از مواد ضد اکسندمانند فنول‌های ممانعت شده که با رادیکال‌های پروکسی و آلکوکسی - اکسیژن واکنش می‌دهند، به همراه فسفیت‌ها یا تیواسترها استفاده می‌شود [۴۴، ۴۵].

### احتراق پلیمر خالص

پلی‌یورتان‌ها به شدت قابل احتراق اند [۲، ۴۶] و شاخص اکسیژن آنها ۱۶-۱۸ است [۴۷، ۴۸]. ساختار متخلخل و وزن سبک اسفنج‌های پلی‌یورتانی باعث می‌شود، شعله به سرعت پیش‌رفت کرده و گرمای زیادی ایجاد شود. اسفنج‌های سخت یورتان عایق‌های گرمایی بسیار خوبی هستند و در صنعت ساختمان استفاده می‌شوند. رسانایی گرمایی آنها در مقایسه با سایر مواد عایق مانند پشم سنگ و پلی‌استیرن بسیار کمتر و خواص عایقی آنها به مراتب بهتر است (جدول ۵) [۴۹].

اشتعال‌پذیری پلی‌یورتان‌ها به ویژه اسفنج‌های آنها به شدت به ساختار پلی‌ال و شاخص ایزوسیانات وابسته است. چگالی اسفنج نیز از عوامل مؤثر دیگر در گسترش شعله است. Scherock و همکاران [۵۰] مقایسه‌هایی در باره احتراق اسفنج‌های با چگالی  $42-21 \text{ kg/m}^3$  انجام دادند. تغییر در چگالی با عوامل اسفنج‌زای آب، گاز فرئون یا مخلوط آنها ایجاد شد. اثر چگالی اسفنج و افزایش بازدارنده اشتعال از نوع ملامین سهم مهمی در نتایج آزمون داشت.

Dellar و Buzard [۵۱] دریافتند، پلی‌ال‌های آروماتیک خاصیت بازدارندگی اشتعال بیشتری نسبت به انواع آلیفاتیک دارند. پایداری گرمایی و آب‌کافتی پلی‌ال‌های آروماتیک خاص امکان استفاده از آنها را در اسفنج‌های تهیه شده با آب فراهم ساخته و کارایی بازدارندگی اشتعال را افزایش می‌دهد. سوختن و دود کردن به شدت وابسته به غلظت اکسیژن است. هرچه اکسیژن بیشتری در دسترس باشد، سوختن سریع‌تر، داغ‌تر و کامل‌تر می‌شود. سوختن در ازای هوادهی است و هرچه هوادهی زیاد شود، سوختن تبدیل به شعله‌ور شدن می‌شود.

اسفنج‌های ایزوسیانات‌دارای پایداری گرمایی زیادی هستند. با افزایش شاخص ایزوسیانات حداکثر ارتفاع شعله در آزمون مطابق استاندارد German 4102-B2 کاهش می‌یابد [۵۲]. در آزمون اشتعال‌پذیری شمع مانند اسفنج‌های ایزوسیانات بدون بازدارنده اشتعال، با افزایش شاخص ایزوسیانات از ۲۲۰ به ۲۰۸۰، شاخص اکسیژن از ۲۰/۴ به ۲۲ افزایش می‌یابد [۵۳].

اشتعال فسفر ملامین بررسی شده است [۴۱]. با استفاده از NMR حالت جامد مشخص شد، وجود ملامین در فاز متراکم برای ایجاد زغال در دمای کم مؤثر است. افزون بر این اثر، در باره ملامین به دلیل تبخیر در دمای اشتعال امکان جذب گرما نیز میسر است. Myers و همکاران [۴۲] آمونیم پنتابورات را پس از آب‌گیری به عنوان بازدارنده اشتعال به گرماترم پلی‌یورتان اضافه کردند. آنها دریافتند، بوریک اسید حاصل از تجزیه گرمایی آمونیم پنتابورات با پلی‌ال و ایزوسیانات آزاد شده در اثر تجزیه گرمایی واکنش می‌دهد و به دلیل تشکیل بورات استر بسیار شبکه‌ای شده یا پلیمر بورات - نیتروژن باعث افزایش سرعت تشکیل زغال می‌شود.

Troev و همکاران [۴۳] اثر دی‌متیل فسفونات را در تجزیه گرمایی اسفنج نرم پلی‌یورتان بر پایه MDI و پلی‌استر پلی‌ال بررسی کردند. نتایج بررسی‌ها نشان داد، تخریب در دمای  $142^{\circ}\text{C}$  شروع و دی‌متیل فسفونات واکنش تجزیه پلی‌یورتان را کاتالیز می‌کند و فسفر در محصولات جامد تجزیه به نمک یا محصولی از تبادل استری با جزء پلی‌استر یورتان باقی می‌ماند.

### برشتگی

برشتگی تغییر رنگی است که در مرکز محصول اسفنج‌های نرم مشاهده می‌شود. این عمل در اثر تجزیه گرمایی همراه با اکسایش اتفاق می‌افتد و تغییر از حالت زرد کم‌رنگ در مرکز سوختگی تا احتراق کامل امکان‌پذیر است. عوامل متعددی برشتگی اسفنج نرم را تشدید می‌کنند که عبارتند از: وجود مقدار زیادی آب در فرمول، شاخص زیاد

جدول ۵ - مقایسه رسانایی گرمایی اسفنج سخت یورتان با مواد عایق دیگر [۴۹].

رسانایی گرمایی (W/mK)	نوع اسفنج
۰/۰۱۴-۰/۰۲۱	اسفنج سخت یورتان (انبساط یافته با R11)
۰/۰۱۹-۰/۰۲۶	اسفنج سخت یورتان (انبساط یافته با آب)
۰/۰۳۰-۰/۰۳۶	اسفنج پلی‌استیرن انبساط یافته
۰/۰۲۷-۰/۰۲۹	اسفنج پلی‌استیرن اکستروود شده
۰/۰۳۵-۰/۰۴۱	پشم شیشه
۰/۰۴۱-۰/۰۴۶	چوپ پنبه
۰/۰۵۲-۰/۰۷۶	اسفنج شیشه
۰/۰۷۰-۰/۰۸۷	گچ
۰/۰۵۲-۰/۰۴۲	پشم سنگ

جدول ۶ - محصولات تجزیه اسفنج‌های پلی‌یورتان به وسیله طیف‌سنجی جرمی [۵۸].

فهرست علائم	محصولات تجزیه	فهرست علائم	محصولات تجزیه
a	نیترژن	r	پیریدین
b	کربن دی‌اکسید	s	تولون
c	اتیلن	t	متیل پیریدین
d	اتان	u	متیل پیریدین
e	آب	v	سیکلواکتاترن
f	پروپان	w	وینیل پیریدین
g	هیدروژن سیانید	x	بنزونیتریل
h	نامشخص	y	نامشخص
i	بوتین یا بوتادی‌ان	z	ایندن
j	استونیتریل	A	متیل سیانوبنزن
k	آکریلونیتریل	B	متیل سیانوبنزن
l	پروپیونیتریل	C	نامشخص
m	متیل آکریلونیتریل	D	نامشخص
n	بنزن	E	نفتالن
o	وینیل استونیتریل	F	ایزوکوینولین
p	نامشخص	G	نامشخص
q	پیرول		

ماهیت ماده بازدارنده اشتعال) و بدون آن را به کمک سرعت رهایش گرما، بررسی کرد. او دریافت، اسفنج‌های دارای بازدارنده اشتعال مقدار بیشتری از مواد HCN و CO را با سرعت زیاد آزاد می‌کنند. هم‌چنین، روند یاد شده درباره دود، NOx و ترکیبات آلی نسوخته نیز صادق است. باور بر این است، این نتایج در کارایی همه افزودنی‌های بازدارنده اشتعال یا کارایی همین افزودنی‌ها در سایر فرمول‌بندی‌های اسفنج عمومیت ندارد. گازهای حاصل از احتراق و تجزیه اسفنج پلی‌یورتان در دمای ۸۵۰°C که به وسیله طیف‌سنجی جرمی همراه با رنگ‌نگاری گازی توسط Cornu و Massot تفسیر شده است، در جدول ۶ معرفی شده‌اند [۵۸].

#### اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان

برای تولید اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان از پلی‌ال‌های با درجه عاملیت زیاد استفاده می‌شود [۵۹]. کاربرد اصلی اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان

#### سمیت گازهای احتراق

در دهه‌های اخیر، بیشترین توجه به مسئله دود ناشی از آتش‌سوزی و گازهای حاصل از آنها معطوف شده است، چون این عوامل امکان فرار را هنگام آتش‌سوزی محدود کرده و باعث مرگ حادثه‌دیدگان می‌شوند. البته نباید از نظر دور داشت که دود و گازهای سمی حاصل از آتش‌سوزی آثار جانبی آتش‌سوزی‌اند و مسئله اصلی آتش‌سوزی است که لازم است از وقوع آن جلوگیری شود [۴۶].

از آن جا که ساختار شیمیایی پلی‌یورتان‌ها دارای مقادیر بسیار زیادی نیترژن است، حین پیرولیز و احتراق، هیدروژن سیانید (HCN) تولید می‌شود. غلظت HCN آزاد شده در پلی‌یورتان بیشتر از سایر پلیمرهای نیترژن‌دار مانند نایلون و پلی‌آکریلونیتریل است.

Alarie و Esposito [۵۴] نمونه‌هایی از اسفنج سخت و نرم پلی‌یورتان را در کوره‌ای با سرعت گرمادهی ۲۰°C/min قرار دادند. در اسفنج سخت LC50 (مقدار پلیمر مورد نیاز برای ایجاد دود کافی حاصل از ۵۰٪ سوختن ماده) ۶۳ درصد و LT50 (زمان مورد نیاز برای رسیدن به ۵۰٪ سوختن) ۲۷۵-۲۰۷ min اندازه‌گیری شد. تجزیه از دمای ۲۰۰°C شروع شد و سریع‌ترین کاهش وزن از ۳ تا ۹ min (از دمای ۳۶۵ تا ۳۹۰°C) درست پیش از ایجاد ترکیبات HCN و CO بود. سپس، غلظت رهایش توده در دمای ۴۰۰ تا ۶۵۰°C به ترتیب به ۳۲۰-۴۶۰ ppm و ۵۳۰۰-۷۰۰۰ ppm رسید. با رسیدن گازها به حداکثر مقدار خود، LT50 به مقدار ۱۷-۱۵ min رسید. در دمای ۶۴۵-۵۶۵°C در فاصله زمانی ۱۷-۲۲ min، تخلیه اکسیژن و محصولات کربن دی‌اکسید به حداقل مقدار یعنی ۱۹-۱۹/۳ و ۱/۳-۱/۶ درصد می‌رسد.

Wiedermann [۵۵] خواص آتش‌گیری اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان را از سه منظر، قابلیت افروزش، شعله‌ور شدن و سهم رهایش گرما بررسی کرد. او دریافت، در بعضی موارد نتایج بستگی به ضخامت و چگالی نمونه‌ها دارند. هم‌چنین، آزمون آتش‌گیری را در مقیاس بزرگ و کوچک مقایسه کرد، اما هیچ ارتباطی بین این دو آزمون به دست نیامد.

Hilado و همکاران [۵۶] اثر بازدارنده‌های اشتعال را بر سمیت گازهای حاصل از احتراق بررسی کردند. آنها دریافتند، در اسفنج‌های نرم افزایش مقدار تتراکسیس (۲-کلرواتیل) اتیلن دی‌فسفات از ۵۷ به ۸۳ درصد وزنی، اثر چندانی بر نسبت تولید گازهای سمی، به وجود نمی‌آورد. در اسفنج سخت پلی‌یورتان نیز حدود ۷ و ۱۶ درصد دی‌اتیل N,N-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) آمینومتیل فسفونات اثری بر ایجاد گازهای سمی ندارد.

Herrington [۵۷] اسفنج نرم با بازدارنده اشتعال (بدون اشاره به

ایجاد شود. استفاده از افزودنی‌های بازدارنده اشتعال در تهیه اسفنج‌های پلی‌یورتان آسان‌تر از به کارگیری مواد واکنش‌پذیر است.

### بازدارنده‌های اشتعال

بازدارنده‌های اشتعال مختلف و متفاوتی در محصولات پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند که برخی از آنها بر حسب اهمیت و قیمت در جدول ۷ معرفی شده‌اند [۶۲].

همان‌طور که جدول ۷ نشان می‌دهد، ارزش مصرفی انواع برم‌دار ۳۹ درصد، کلردار ۱۰ درصد، فسفردار ۲۳ درصد، انواع معدنی ۲۲ درصد و ملامین ۶ درصد است. در مجموع مقدار مصرف انواع هالوژن‌دار ۴۹ درصد است که پرمصرف‌ترین خانواده بازدارنده‌های اشتعال را تشکیل می‌دهند.

به طور کلی، بازدارنده‌های اشتعال مختلف و متفاوتی در تهیه محصولات یورتانی از جمله اسفنج‌های آنها استفاده می‌شوند که در پی می‌آیند.

### عوامل پف‌زای بازدارنده اشتعال

استفاده از کلروفلئوروکربن‌ها که به مقدار زیاد در تهیه اسفنج‌های سخت سلول بسته پلی‌یورتانی به کار می‌رفتند و از نظر ساختاری جزء عوامل پف‌زای بازدارنده اشتعال به شمار می‌آمدند، به دلیل از بین بردن لایه ازون از ژانویه ۲۰۰۳ ممنوع شد. این امر باعث شد، عوامل اسفنج‌زای اشتعال‌پذیر پنتان و سیکلوپنتان جای‌گزین کلروفلئوروکربن‌ها شود و در نتیجه، قابلیت آتش‌گیری آنها افزایش یابد. بنابراین، به منظور موفقیت اسفنج‌ها در آزمون اشتعال‌پذیری مانند تونل E-84 [۶۳] و پذیرفته شدن آنها، نیاز به استفاده بیشتر از مواد بازدارنده اشتعال احساس شد. Deleon و همکاران [۶۴] پیشنهاد کردند، از بازدارنده‌های اشتعال دارای ترکیبات دی‌برم و فسفر با هم استفاده شود. آنها در فرمول خود از حداقل مقدار ممکن پلی‌ال و حداکثر مقدار ممکن ایزوسیانات استفاده کردند.

فرمول‌های دیگری نیز طراحی شد که در آنها از آب به عنوان عامل پف‌زا استفاده شد. ترکیب آب با ایزوسیانات گاز CO<sub>2</sub> ایجاد کرده و باعث اسفنجی شدن می‌شود. اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان تهیه شده با CO<sub>2</sub> در مقایسه با پنتان اشتعال‌پذیری کمتری نشان می‌دهند. برای جلوگیری از تخریب لایه ازون، ترکیب فلئوروکربن جدید (b-141b-HCFC) پیشنهاد شد.

Tang و همکاران [۶۵] اثر نوعی بازدارنده اشتعال را در اسفنج‌های تهیه شده با پنتان و HCFC-141b، به کمک آزمون اشتعال‌پذیری

در ساخت دیواره‌های ساندویچی یا استفاده از آنها در عایق‌های گرمایی ساختمان، حمل و نقل و وسایل خانگی مانند یخچال است که نیاز به بازدارنده‌های اشتعال دارند. استفاده از افزودنی‌های هالوژن‌دار به عنوان بازدارنده‌های اشتعال رایج است، اما در سال‌های اخیر مواد فسفردار و سیلیکونی و به ویژه انواع فعال آنها جای‌گزین انواع هالوژنی شده است. افزودنی‌های معدنی نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند.

بختیاری و همکاران رفتار در برابر آتش اسفنج‌های سخت و دیواره‌های ساندویچی با مغزه اسفنج سخت را با استفاده از گرماسنج مخروطی در ترازهای تابشی مختلف و پارامترهای گرمایی شامل زمان افروزش، شدت رهائش گرما و کل رهائش گرما و نیز اثر چگالی اسفنج را بر پارامترهای گرمایی و آتش بررسی کرده‌اند [۶۰].

ارزان‌ترین روش تهیه اسفنج‌های اشتعال‌ناپذیر، به ویژه در اسفنج‌های سخت، استفاده از بازدارنده‌های اشتعال واکنش‌پذیر است. در اسفنج‌های نرم به دلیل ایجاد سلول باز، درجه شبکه‌ای شدن کم و جمع‌شدگی، استفاده از این نوع بازدارنده‌های اشتعال رایج نیست. ترکیبات کلروفلئوروکربن‌ها خواص بازدارندگی اشتعال را در اسفنج‌های سخت تقویت می‌کنند.

ترکیبات برم‌دار رایج‌ترین نوع بازدارنده‌های اشتعال واکنش‌پذیر هستند. الزام تولید اسفنج‌های بدون ترکیبات فلئوروکربن باعث استفاده از این مواد شده است. ترکیبات برم‌دار شامل مخلوط تترا برمو فتالات استر دی‌اتیلن و پروپیلن گلیکول، پلی‌اتر پلی‌ال ساخته شده از دی‌ال برم‌دار و اپی کلروهیدرین و دی‌برمونئوپنتیل گلیکول و تری‌برمونئوپنتیل الکل است که همه این ترکیبات قابلیت واکنش با گروه‌های ایزوسیانات و ورود به زنجیر پلیمر را دارند [۶۱]. اشتعال‌پذیری اسفنج‌ها را می‌توان با اصلاح فرمول اسفنج، مانند استفاده از پلی‌ال‌های آروماتیک و عامل شبکه‌ای‌کننده ایزوسیاناتی یا کربودی‌امیدی به گونه‌ای تغییر داد که در اثر اشتعال زغال بیشتری

جدول ۷ - دسته‌بندی بازدارنده‌های اشتعال مصرف شده براساس قیمت [۶۲].

نوع بازدارنده آتش	درصد بر اساس قیمت (%)
برم‌دار	۳۹
فسفردار	۲۳
معدنی	۲۲
کلردار	۱۰
ملامین‌ها	۶

است و این زغال مانند سد حفاظتی برای جلوگیری از رسیدن شعله به گازهای اشتعال‌پذیر و پلیمر مذاب عمل می‌کند و مانع از رسیدن شعله به پلیمر می‌شود. در استفاده از مواد بازدارنده‌های اشتعال گرماتورمی بر پایه فسفر می‌توان مواد دیگری نیز استفاده کرد تا خاصیت هم‌افزایی ایجاد شود [۷۰-۶۸، ۶۲].

### انواع فیزیکی

افزودنی‌های گرماتورمی این گروه به طور عمده بر پایه گرافیت انبساط‌پذیر استوار هستند. هنگامی که این گرافیت با سایر بازدارنده‌های اشتعال به کار رود، نقش عمده‌ای در بهبود بازدارندگی اشتعال دارد.

گرافیت انبساط‌پذیر (EG) کاربرد زیادی در کامپوزیت‌های بر پایه پلی‌اولفین، رزین‌های فنولی، اپوکسی، ملامین فرمالدهید، پلی‌استر و پلاستیک‌های مهندسی دارد. کارایی این رزین‌ها با EG یا بدون آن توسط Penczek [۷۱] گزارش شده است. براساس نتایج گرماسنجی مخروطی برای هر رزین مشاهده می‌شود، با افزایش EG سرعت رهایش گرما، وزن کاهش یافته، دود و توزیع شعله کاهش می‌یابد.

هنگامی که استفاده از مواد گرماتورمی شیمیایی مانند پلی‌استرها کارایی مناسبی در به جاگذاری زغال نداشته باشد، استفاده از گرافیت انبساط‌پذیر به مقدار ۱۰ phr، اشتعال‌پذیری رزین پخت شده را به طور محسوسی کاهش می‌دهد. واضح است، مواد سلولی ساخته شده از پلیمرهای اشتعال‌پذیر بسیار اشتعال‌پذیرتر از پلیمراند، زیرا ماهیت سلولی، امکان افزایش سریع دما را در سطح فراهم می‌کند و سرعت پیرولیز را نیز افزایش می‌دهد. استفاده از گرافیت انبساط‌پذیر در اسفنج‌های پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر اولین بار توسط شرکت دانلوپ [۷۲] در سال ۱۹۸۷ به ثبت رسید و سپس به سرعت توسعه یافت. دلایل توسعه این ماده عبارت است از:



شکل ۲ - تصویر SEM از لایه زغال اسفنج پر شده با EG [۷۳].

Butler Shimmeny [۶۶] بررسی کردند. نتایج نشان داد، برای اسفنج‌های بر پایه عامل پف‌زای HCFC-141b، غلظت بهینه حدود ۱۵ درصد از بازدارنده اشتعال وجود دارد. اما، برای سایر انواع هیچ غلظت بهینه‌ای وجود ندارد. اسفنج‌های تهیه شده با پنتان بسیار آتش‌گیراند و حتی با ۲۰ درصد بازدارنده اشتعال در آزمون Butler Shimmeny رد می‌شوند.

ترکیبات جدید هیدروکربنی یا هیدروفلوئوروکربن به عنوان عامل پف‌زا به دلیل خاصیت اشتعال‌پذیری و حتی گرانی همراه با آب استفاده می‌شوند [۶۷]. مشکل دائمی کاربران ناپایداری آنها هنگام انبار کردن است. اغلب کاربران نیاز به حداقل شش ماه زمان، برای نگهداری این نوع سامانه‌ها دارند.

بازدارنده‌های اشتعال مصرفی در این نوع سامانه‌ها عبارتند از: تریس (۲ - کلرو پروپیل) فسفات TCP, تریس (۲ - کلرو اتیل) فسفات TCEP، دی‌متیل‌متیل فسفونات DMMP و دی‌ال‌استرهای برموفتالیک انیدرید ME-TBPA.

### بازدارنده‌های اشتعال گرما تورمی

بازدارنده‌های اشتعال گرما تورمی (intumescent) را می‌توان به دو نوع شیمیایی و فیزیکی دسته‌بندی کرد:

#### انواع شیمیایی

معمولاً فرمول‌بندی این مواد بر پایه سه منبع اسیدی، کربنی و گازی [۶۱] طراحی می‌شود که در ادامه بحث می‌شود.

الف - منبع اسیدی (کاتالیزور) که بر پایه مشتقات فسفری به ویژه آمونیوم پلی‌فسفات (APP) است. نقش APP در این نوع بازدارنده‌ها کاتالیز کردن فرایند آب‌گیری است. استفاده از مقادیر زیادتر APP (۱۰-۲۰ درصد وزنی) افزون بر نقش کاتالیزوری در تشکیل ساختار زغال نیز مؤثر است.

ب - منبع کربنی (سازنده زغال یا افزودنی‌های خودکاتالیزوی) ترکیبات پلی‌هیدریک مانند نشاسته، دکستروز، سوربیتال، پنتاریتول، پلی‌وینیل‌الکل و مانند آنها به عنوان منبع کربنی به کار می‌روند. همچنین، موادی مانند ملامین فرمالدهید، اتیلن‌اوره فرمالدهید و پلی‌اوره نیز در این گروه قرار می‌گیرند.

ج - منبع گازی (عوامل پف‌زا) مانند ملامین، آمین‌آمیدها، اوره، دی‌سیانامید و مشتقات آنها که به دلیل ایجاد محصول تبخیر‌پذیر در اثر گرما در مرحله زغال‌شدن باعث پف‌زایی می‌شوند.

بازدارندگی اشتعال پلیمرها بر اساس ساز و کار فاز فشرده‌پایه‌گذاری شده است. در این فرایند زغال تشکیل شده بیشتر از گازهای احتراق

بدون اثر زیاد بر خواص فیزیکی - مکانیکی باعث بهبود خواص مقاومت آتش‌گیری می‌شود.

Modesti و همکاران [۷۷] اثر مواد تأخیرانداز اشتعال جدید گرافیت انبساط‌پذیر و مخلوط گرافیت انبساط‌پذیر EG و تری اتیل فسفات TEP را بر بهبود خواص بازدارندگی اشتعال اسفنج‌های پلی‌ایزوسیانورات - پلی‌یورتان بررسی کردند. نتایج نشان داد، خواص فیزیکی - مکانیکی اسفنج‌ها با افزایش گرافیت انبساط‌پذیر در اسفنج یا در مخلوط گرافیت انبساط‌پذیر و تری اتیل فسفات، تغییر چندانی نمی‌کند. افزایش تری اتیل فسفات، اثری بر رسانش گرمایی ندارد، اما به همراه گرافیت انبساط‌پذیر رفتار مقاومت آتش‌گیری کامپوزیت را بهبود می‌دهد. به طور عملی، شاخص اکسیژن برای اسفنج مخلوط گرافیت انبساط‌پذیر و تری اتیل فسفات بیشتر است. نتایج گرماسنجی مخروطی نیز مانند شاخص اکسیژن نشان می‌دهد، هرچه مقدار تری اتیل فسفات افزایش یابد، کاهش در سرعت رهائش گرما بیشتر است. تنها نقطه ضعف این فرایند، افزایش سرعت CO/CO<sub>2</sub> در زمان افزایش مقدار گرافیت انبساط‌پذیر به مقدار زیاد (۲۵٪) است. بنابراین، بهترین نتیجه درباره خواص مقاومت اشتعال‌پذیری اسفنج، استفاده از ترکیب EG و TEP به دلیل خاصیت هم‌افزایی آنهاست.

Modesti و Lorenzetti [۷۸]، اثر مواد بازدارنده شعله بر پایه مواد بدون هالوژن شامل گرافیت انبساط‌پذیر، تری اتیل فسفات (TEP) و فسفر قرمز (RP) را بر اشتعال‌پذیری اسفنج‌های پلی‌ایزوسیانورات - پلی‌یورتان با عامل اسفنج‌زای پنتان نرمال بررسی کردند. گرافیت انبساط‌پذیر همراه با تری اتیل فسفات و فسفر قرمز به عنوان کمک افزودنی در بازدارندگی اشتعال اسفنج سخت مؤثر است. گرچه گرافیت رسانای گرماست، اما وجود TEP به کاهش رسانایی گرمایی کمک کرده و به دلیل خاصیت نرم‌کنندگی بر خواص بد فیزیکی اسفنج نیز غلبه می‌کند. در فرمول‌بندی از اسفنج پلی‌یورتان برپایه ایزوسیانورات تهیه شده با پنتان، شاخص اکسیژن به ۲۰-۲۵ می‌رسد. نتایج نشان می‌دهد، با ۲۵ درصد گرافیت انبساط‌پذیر و ۳ درصد TEP، مقدار شاخص اکسیژن حدی به ۳۵ افزایش می‌یابد. TEP در فاز بخار عمل می‌کند. نتایج بهتر با استفاده هم‌زمان گرافیت و TEP به عنوان بازدارنده اشتعال به دست می‌آید و عمل بازدارندگی اشتعال هم در فاز جامد و هم در فاز بخار انجام می‌شود. در حالی که گرافیت همراه با فسفر قرمز فقط در فاز جامد مؤثر است.

در ارتباط با آتش‌گیری اسفنج‌های پلی‌یورتانی، سمیت و چگالی دود بسیار مهم است. زیرا، دود باعث خفگی شده و بخارات اسیدی تجهیزات گران‌قیمت را از بین می‌برد. برای جلوگیری از اشتعال فسفر قرمز و تشکیل فسفین طی نگه‌داری در انبار یا فرایند، آن را در پلی‌ال

- بازدارنده اشتعال مؤثری است و در بسیاری از موارد نسبت به انواع گرماتورمی شیمیایی تجاری بهتر عمل می‌کند.

- در جلوگیری از تشکیل دود مؤثر است.

- هنگام اشتعال هیچ نوع دود سمی و گاز خورنده تولید نمی‌کند.

- چکه نمی‌کند و مشکلات مهاجرت ندارد.

Modesti و همکار [۷۳] مواد تأخیرانداز اشتعال جدیدی را بر پایه گرافیت انبساط‌پذیر در اسفنج پلی‌ایزوسیانورات - پلی‌یورتان انبساط یافته با آب و بدون استفاده از مواد هالوژنی به منظور بهبود رفتار مقاومت اشتعال‌پذیری بررسی کردند. اثر مقدار EG بر خواص فیزیکی - مکانیکی اسفنج و کارایی آن در برابر حریق نیز بررسی شد. هم‌چنین، رفتار آتش‌گیری با شاخص اکسیژن حدی (LOI) به کمک گرماسنج مخروطی بر اساس استاندارد ISO 4589 [۷۴] مطالعه شد. در اسفنج‌های استفاده شده از عوامل اسفنج‌زای اشتعال‌ناپذیر، افزایش شاخص اکسیژن با درصد EG خطی است.

بر اساس نتایج گرماسنجی، بازدارندگی اشتعال گرافیت انبساط‌پذیر را می‌توان بدین شکل توضیح داد که در دمای بیشتر از ۱۶۰°C، EG منبسط شده و لایه سطحی زغال فشرده تشکیل می‌شود. آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان می‌دهد، ساختار مارمانند، ناشی از انبساط EG است (شکل ۲). بنا بر عقیده بعضی از دانشمندان انبساط EG به دلیل فرایند اکسایش - کاهش H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (۳) بین لایه‌ای، لایه‌های گرافیت و خود گرافیت است که مطابق واکنش (۳) انجام می‌شود:



در دمای بیش از ۲۰۰°C افزایش حجم مواد حاوی گرافیت انبساط‌پذیر تقریباً ۱۰۰ برابر می‌شود [۷۵،۷۶].

ساختار ماریچی، شعله را خاموش می‌کند و زغال فشرده لایه مرزی را برای انتقال گرما و جرم از پلیمر به منبع گرما و ایجاد سد حفاظتی را برای نفوذ اکسیژن فراهم می‌سازد. با افزایش مقدار EG سرعت کاهش جرم، RHR و ECH به دلیل آثار حفاظتی کاهش می‌یابد. با بررسی خواص فیزیکی - مکانیکی این اسفنج‌ها می‌توان دریافت، افزایش مقدار پرکننده گرافیت انبساط‌پذیر به شدت بر خواص فیزیکی و مکانیکی اسفنج اثر می‌گذارد، به ویژه در ۲۵٪ EG، مانند پرکننده عمل می‌کند.

در ۲۵٪ EG، استحکام فشاری کاهش و رسانایی گرمایی افزایش می‌یابد. رفتار مقاومت آتش‌گیری با افزایش پرکننده بهبود می‌یابد. فقط در مقادیر بیشتر به دلیل عدم احتراق کامل نمونه نسبت وزنی CO/CO<sub>2</sub> افزایش می‌یابد. بنابراین، استفاده از EG در درصدهای کمتر از ۲۵٪

برای اسفنج‌های دمیده با پنتان است. اسفنج‌های پر شده با APP و MC حتی در مقادیر زیاد (۲۵٪) در این آزمون پذیرفته نمی‌شوند. شاخص اکسیژن APP و EG با افزایش مقدار پرکننده افزایش می‌یابد و با ۲۵٪ از آنها شاخص اکسیژن به ترتیب به ۲۵ و ۳۵ می‌رسد. در حالی که در MC، تغییر چندانی در شاخص اکسیژن اتفاق نمی‌افتد. به طور کلی می‌توان گفت، کارایی اسفنج‌های پر شده با APP و MC رضایت بخش نیست. به ویژه در MC، که لایه‌های زغال تشکیل شده اثر کمتری بر جلوگیری از تخریب پلیمر دارند، تنها مزیت MC کاهش نسبت وزنی CO/CO<sub>2</sub> است. این امر به دلیل کاهش دمای شعله در اثر واکنش‌های گرماگیر تجزیه آن است.

Shi و همکاران [۸۰] اثر گرافیت انبساط پذیر با اندازه ذرات متفاوت را بر خواص بازدارندگی اشتعال اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان با چگالی زیاد (۰/۴۵ gcm<sup>-۳</sup>) و پر شده با گرافیت بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزودن EG باعث افزایش LOI نسبت به اسفنج بدون EG می‌شود. باریکانی و همکاران [۸۱] اثر گرافیت انبساط یافته را بر پایداری گرمایی اسفنج پلی‌یورتان در مقایسه با MC، APP، ATH و بوراکس بررسی و مشاهده کردند که به کارگیری مقدار ۳/۲ درصد EG، LOI را حدود ۱۵٪ بیش از سایر پرکننده‌ها افزایش می‌دهد (شکل ۳).

Bian و همکاران [۸۲] وابستگی خواص بازدارندگی اشتعال را به چگالی اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان پر شده با گرافیت بررسی کردند. کامپوزیت‌های مختلف با مقدار EG متفاوت تهیه و قالب گیری شد. خواص بازدارندگی اشتعال با LOI به شکل آزمون عمودی و افقی اندازه گیری شد. نتایج نشان داد، بازده با افزایش چگالی اسفنج در درصد ثابت گرافیت یا با افزایش درصد EG در اسفنج با چگالی ثابت بهتر می‌شود.

### بازدارنده‌های اشتعال معدنی

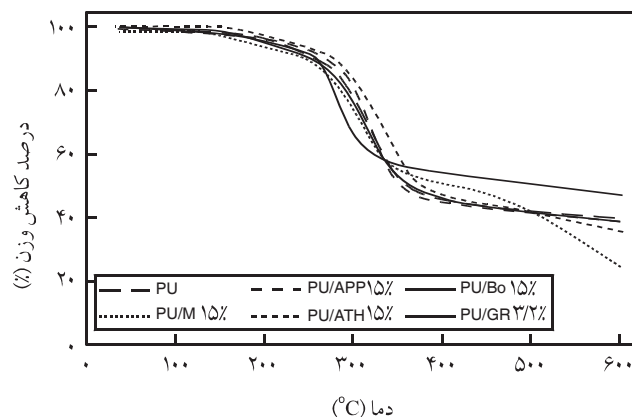
#### آلومینیم تری‌هیدرات

آلومینیم تری‌هیدرات یا آلومینیم هیدروکسید (ATH) با فرمول  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ، دارای ۳۵٪ آب است که در دمای بیش از ۲۲۰°C آن را آزاد می‌کند. این واکنش گرماگیر است و مقدار ۱۹۷۰ kJ/kg گرما را جذب می‌کند. اثر گذاری ATH به عنوان افزودنی بازدارنده اشتعال در پلیمر به سه روش مختلف است:

- ۱- جذب گرما و دور کردن آن از ناحیه واکنش پلیمر،
  - ۲- سرد و رقیق کردن گازهای حاصل از احتراق با رهایش آب تبلور و
  - ۳- عایق کردن سطح پلیمر از منبع آفرورزش.
- مزایای ATH عبارتند از عملکرد هم‌زمان آن به عنوان پرکننده و بازدارنده اشتعال، عدم نیاز به ماده هالوژن دار، عدم ایجاد گازهای سمی،

پخش می‌کنند. نتایج نشان می‌دهد، خواص فیزیکی و مکانیکی اسفنج‌های حاوی TEP یا RP بسیار مرتبط به مقدار EG هستند. هرچه مقدار EG بیشتر باشد، استحکام فشاری کمتر و رسانایی گرمایی بیشتر است. خواص رفتار آتش‌گیری نشان می‌دهد، با افزایش مقدار EG در واکنش، مقاومت شعله‌وری به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. در عمل مهم‌ترین نتیجه‌ای که می‌توان گرفت، افزایش قابل ملاحظه شاخص اکسیژن حدی در ۱۵٪ EG و ۳٪ TEP است.

Modesti و Lorenzetti [۷۹] اثر مواد تأخیرانداز شعله بر پایه آمونیوم پلی‌فسفات (APP)، ملامین سیانورات (MC) و گرافیت انبساط پذیر را بر اشتعال پذیری اسفنج‌های پلی‌ایزوسیانورات - پلی‌یورتان با عامل اسفنج‌زای پنتان نرمال بررسی کردند. اثر این مواد بر خواص مکانیکی اسفنج نیز بررسی شد. نتایج نشان داد، در اسفنج‌های پر شده با MC یا EG با افزایش درصد پرکننده استحکام فشاری کمتر می‌شود. در باره MC حقیقت این است که ملامین سیانورات شکنندگی پلیمر را افزایش می‌دهد. بنابراین، استحکام فشاری کاهش می‌یابد. در EG این اثر کمتر است و کاهش استحکام فشاری به این دلیل است که پرکننده با اندازه ذرات درشت‌تر (۱۵۰ mm) نمی‌تواند در دیواره بین سلول‌ها قرار گیرد و این باعث ناهمگنی ساختار سلولی می‌شود. نتایج رسانایی گرمایی نشان می‌دهد، وجود EG باعث افزایش متوسط اندازه سلول شده و رسانایی گرمایی اسفنج افزایش می‌یابد. اما، APP و MC اثری بر رسانایی گرمایی ندارند، زیرا متوسط اندازه ذرات آنها (۱۰ μm) کمتر از متوسط اندازه سلول است و در جداره قرار می‌گیرند. رفتار آتش‌گیری و پایداری گرمایی پلیمر با دستگاه گرماسنج مخروطی و شاخص اکسیژن مطابق DIN 4102 -B2 بررسی شده است. فقط اسفنج‌های پر شده با حداقل ۱۵ درصد EG در آزمون طبقه B2 پذیرفته می‌شوند. این موفقیت بزرگی



شکل ۳- گرمایز سنجی اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان با پرکننده‌های مختلف.



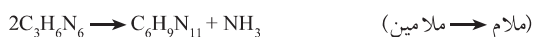
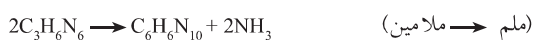
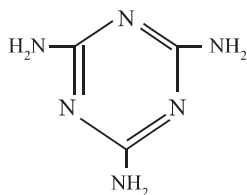
قطعه مؤثرند. مزیت این ترکیبات مؤثر بودن آنها در مقادیر بسیار کم (۳ تا ۶٪) است و معایب آنها شامل لزوم استفاده از ترکیبات هالوژن دار، اثر بر خواص فیزیکی و رنگ‌پذیری، امکان ایجاد خطر از راه گرد و غبار، افزایش دود پس از گدازش و قیمت زیاد آنهاست [۸۳].

### پودر سرامیک

پودر سرامیک به عنوان بهبوددهنده مقاومت و سد آتش تا دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  کاربرد دارد. از این نظر، به عنوان بازدارنده اشتعال عمل می‌کند. مزایای استفاده از آن سهولت فرایند، بهبود کارایی و رهايش کمتر گرما نسبت به انواع تجاری مورد مصرف در ساختار لایه‌های ساندویچی مقاوم در برابر شعله است [۸۳].

### ملامین

ساختار شیمیایی ملامین (۲،۴،۶-تری آمینو - ۱،۳،۵-تری آزین) است. دمای ذوب این ماده بلوری و پایدار  $345^{\circ}\text{C}$  است و در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  تصعید می‌شود. ملامین در دمای ذوب یا بیشتر از آن تجزیه شده و به محصولاتی بنام ملام، ملام و ملوم تبدیل می‌شود:



ساز و کار بازدارندگی اشتعال ملامین به شکلی است که همانند یک چاه گرمایی عمل می‌کند و گرما را در خود فرو می‌برد، ضمن آن که عامل اسفنج‌زا نیز هست و تولید گاز نیتروژن می‌کند. این عمل احتمالاً مقدار اکسیژن را رقیق کرده و در نتیجه کاهش اکسیژن، فرایند اطفای حریق اتفاق می‌افتد. بدیهی است که رئولوژی ماتریس پلیمری حین اشتعال به روشی است که این فرایند را بهبود می‌بخشد [۸۳].

### بازدارنده‌های اشتعال فسفردار

ترکیبات فسفردار در انواع مختلف آلی و معدنی واکنش‌پذیر و افزودنی به عنوان بازدارنده اشتعال در گرماژم‌ها و گرماسخت‌ها به کار

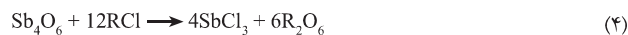
جلوگیری از دود، قیمت ارزان، سمی نبودن و تبخیرناپذیری آن [۸۳]. آلومینیم تری هیدرات (ATH) بازدارنده اشتعال مناسبی است که می‌توان از آن به عنوان پرکننده نیز در اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان با چگالی زیاد استفاده کرد. این ماده در کاهش دود حاصل از سوختن بسیار مناسب است. Weber و همکاران [۸۴] استفاده از تری‌فنیل فسفات را به همراه ATH برای کاهش گرانروی محلول پیشنهاد کردند. اگر ATH به عنوان پرکننده در سامانه استفاده شود، نیاز به روش و تجهیزاتی است تا پراکنش آن را در پلی‌ال با توجه به گرانروی زیاد آسان کند. معمولاً مواد با اندازه ذرات درشت، گرانروی را کاهش می‌دهند.

### منیزیم هیدروکسید

منیزیم هیدروکسید ماده معدنی، ارزان و غیرسمی است و مانند آلومینیم هیدروکسید به عنوان پرکننده نیز به کار می‌رود. دمای تجزیه آن در حدود  $280^{\circ}\text{C}$  و بیشتر از دمای تجزیه ATH است. این ماده به دو نوع طبیعی و مصنوعی (رسوبی) وجود دارد. با توجه به خلوص، اندازه ذره و نوع پوشش به انواع مختلف دسته‌بندی می‌شود. منیزیم کربنات آب‌دار، ترکیبات آهن معدنی و آلی فلزی، ترکیبات قلع، ترکیبات مولیبدن، ترکیبات مس و اکسید مس، سایر مواد معدنی هستند که به عنوان بازدارنده اشتعال به کار می‌روند [۸۳].

### ترکیبات آنتیموان

ترکیبات اصلی آنتیموان به عنوان عامل هم‌افزا در بازدارندگی اشتعال همراه با ترکیبات هالوژن‌دار آلی عمل می‌کنند. معمولاً انواع آنتیموان تری‌اکسید، آنتیموان پنتا‌اکسید و سدیم آنتیموانات رایج‌ترند. از واکنش آنتیموان تری‌اکسید و یک ترکیب آلی هالوژن‌دار، آنتیموان تری‌هالید و اکسی‌هالید به دست می‌آید:



آنتیموان تری‌هالید برای جلوگیری از انتشار شعله هم در فاز گاز مشتعل و هم در فاز جامد عمل می‌کند. آنتیموان هالید تبخیر شده و به عنوان منبع رادیکال آزاد هالوژن‌دار با رادیکال‌های آزاد گاز مشتعل واکنش می‌کند. این واکنش گرمازا است، اما گرمای ایجاد شده از گرمای اکسایش رادیکال‌های آزاد کمتر است. بنابراین، گرمای ایجاد شده حاصل از تخریب کمتر می‌شود.

آن چه که در انتخاب آنتیموان تری‌اکسید به عنوان بازدارنده اشتعال مهم است، اندازه ذرات آن است که در خواص فیزیکی و رنگ مؤثر است. هم‌چنین، ناخالصی‌هایی چون آهن و آرسنیک در رنگ و پایداری

به مهاجرت آنهاست. بنابراین، استفاده از مشتقات با وزن‌های مولکولی بیشتر آنها مثلاً به شکل الیگومر بهتر است. استفاده از دی‌متیل متیل فسفات نیز در اسفنج‌های PU رایج است. از انواع پلی‌ال‌های واکنش‌پذیر فسفردار نیز در اسفنج‌های PU استفاده می‌شود [۸۳].

مزایای مواد بازدارنده اشتعال دارای فسفر عبارت است از: امکان استفاده از آنها در مقادیر کم (انواع آلی)، سهولت اختلاط و فرایند، اثر زیان‌بخش کم بر خواص فیزیکی، پایداری در برابر پرتو UV و قیمت نسبتاً ارزان. همچنین، از معایب آنها می‌توان از عدم ماندگاری و جذب رطوبت (انواع معدنی)، امکان به خطر انداختن سلامتی به هنگام فرایند (انواع آلی) و رهایش محصولات سمی در اثر احتراق نام برد. استفاده از دی‌متیل متیل فسفونات (DMMP) به همراه ATH به منظور کاهش گرانیوی موجب افزایش دود حاصل از سوختن می‌شود. آمونیوم پلی‌فسفات (APP) همراه با آجرنسوز ZB (2ZnO:3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.5H<sub>2</sub>O) که نوعی روی بورات است تا دمای ۲۹۰°C آب تبلور خود را حفظ می‌کند و قابلیت گذراندن آزمون UL94 V-0 [۸۵،۸۶] را دارد. این آزمون برای اسفنج‌های سخت آزمونی مشکل است.

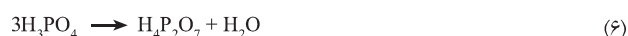
اشتعال‌پذیری اسفنج‌های سخت تهیه شده از دی‌فنیل متان ۴،۴-دی‌ایزوسیانات، دی‌فنیل ۲،۲-پروپان، ۴،۴-دی‌اکسی‌الیگو (اتیلن‌اکسید) و تولوئن ۶،۲-دی‌آمین، همراه با عامل پف‌زای پنتان با اندازه‌گیری شاخص اکسیژن و مشاهده سطح شعله‌ور با دوربین گرمادید (thermovision) بررسی شده‌اند [۸۷]. دوربین گرمادید دوربینی است که در پرتو زیرقرمز عکس می‌گیرد و امکان توزیع دمایی را با دقت ۰/۱°C فراهم می‌کند. سطوح روشن‌تر در عکس نشان‌دهنده دمای بالاتر و اتلاف دمای بیشتر است. نتایج به دست آمده نشان داد، بازدارندگی اشتعال اسفنج هنگام استفاده از سدیم دی‌هیدروژن فسفات، تری‌سدیم پیروفسفات و سدیم آلومینیم کربنات، از راه واکنش‌های فاز متراکم انجام شده و گرما و نور ساطع شده از سطح پیرولیز با آثار سردکنندگی و رقیق‌کنندگی CO<sub>2</sub> و آب تبلور، کاهش می‌یابد.

بازدارنده‌های اشتعال بر پایه فسفر آلی و هم‌چنین دی‌ال‌های واکنش‌پذیر به طورگسترده در اسفنج‌های سخت استفاده می‌شوند. برخی از انواع تجاری این بازدارنده‌ها شامل هر دو عنصر فسفر و هالوژن هستند. Buzard و Dellar [۵۲] رفتار بازدارندگی اشتعال تریس (مونوکلروپروپیل) فسفات TMCPP، DMMP و نوعی بازدارنده اشتعال دارای ۱۵/۲ درصد وزنی فسفر با نام تجاری Reoflam 306 را با مقادیر متفاوت در انواع پلی‌ال با آزمون‌های سوختن عمودی و افقی در مقیاس کوچک [۸۵] بررسی کردند. نتایج نشان داد، اثرگذاری و مقدار بازدارنده اشتعال بستگی به ساختار پلی‌ال دارد. به طور کلی، نسبت‌های مؤثر

می‌روند. مهم‌ترین ترکیبات آنها عبارتند از: فسفات‌ها، استرهای فسفاتی، فسفونات‌ها، اکسیدهای فسفین، کلروفسفات‌ها و کلروفسفونات‌ها و فسفر قرمز. ساز و کار عملکرد آنها با توجه به نوع ترکیب و نوع پلیمر متفاوت است. این مواد می‌توانند در فاز گاز، فاز چگال یا هم‌زمان در هر دو فاز عمل کنند. به عنوان مثال، این ترکیبات می‌توانند در ایجاد فسفریک اسید و پلی‌فسفات که در فاز جامد، سطحی شیشه‌ای یا زغالی ایجاد می‌کنند، نقش داشته باشند. این لایه، سد محافظی را برای جلوگیری از نفوذ گازهای اشتعال‌پذیر به ناحیه شعله فراهم می‌کند و برای بستر پلیمر، عایق گرمایی می‌شود. بازدارنده اشتعال آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات که کاتالیزور مهمی در سامانه‌های گرماتورمی است در دمای ۱۶۵°C مطابق واکنش (۵) تجزیه می‌شود:



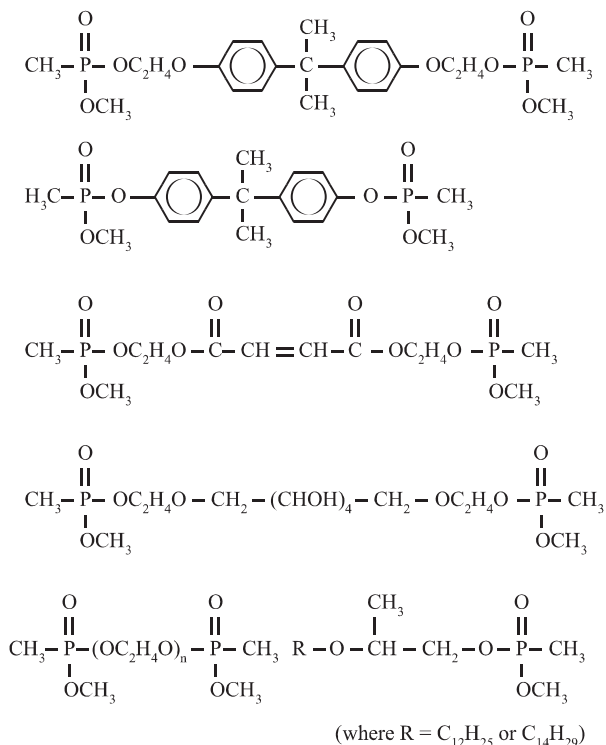
فسفریک اسید حاصل، تبدیل کربن به زغال را کاتالیز می‌کند و در ماهیت محصولات حاصل از تخریب اثر می‌گذارد. این ماده در دمای ۲۱۶°C تبدیل به پلی‌فسفات می‌شود:



محدودیت اصلی مونو و دی‌آمونیم فسفات، جذب رطوبت و کم بودن دمای تجزیه آنهاست. آمونیوم پلی‌فسفات‌ها (NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> با واحد تکرار شونده ۵۰ < n < ۲۰۰۰۰ پایداری بیشتری در برابر آب و گرما دارند. از این ترکیبات می‌توان در سامانه‌های بازدارنده اشتعال استفاده کرد. طبق واکنش‌های (۷) تا (۱۰)، تجزیه در فاز بخار، فسفریک اسید تولید می‌کند و تجزیه اسید نیز رادیکال آزاد ایجاد می‌کند و رادیکال‌ها، بخش‌های واکنش‌پذیر را به دام می‌اندازند:



فسفات‌های آروماتیک مانند تری‌کریزیل فسفات و تری‌فنیل فسفات نسبت به استرهای آلکیل فسفات در بازدارندگی اشتعال مؤثرترند، اما، در دمای کم به ویژه در مورد پلی‌وینیل کلرید، خاصیت نرم‌کنندگی در پلیمر ایجاد می‌کنند. کلرواتیل فسفات به ویژه تریس کلرواتیل فسفات و تریس مونوکلروپروپیل فسفات نیز به عنوان بازدارنده اشتعال در اسفنج‌های پلی‌یورتان استفاده می‌شوند. از معایب این سامانه‌ها، تمایل



طرح ۷ - بیس (متیل متیل فسفونات)های به دست آمده از واکنش تبادل استری DMMP با دی فنول‌ها یا دی‌ال‌ها.

پیش رفت شعله با استاندارد ASTM D1692 [۹۵] نشان داد، شاخص اکسیژن با افزایش مقدار بازدارنده اشتعال و مقدار فسفر افزایش می‌یابد. انواع فسفونات‌ها در فاز متراکم مؤثرند. فسفین اکسید در فاز گاز مؤثر است. مطالعه سطح پیش رفت شعله در بازدارنده‌های اشتعال با بازده نسبتاً خوب، به کارگیری پلی‌ال‌های بر پایه آمینوفینیل فسفین را تأیید می‌کند. دی‌اتیل -N,N- دی اتانول آمینومتیل فسفونات با ایزوسیانات واکنش داده و اسفنج سخت تهیه می‌شود [۹۶]. در این اسفنج مقادیر شاخص اکسیژن با افزایش مقدار بازدارنده اشتعال FR افزایش می‌یابد. استفاده از پلی‌ال‌های دی‌متیل هیدروکسی متان فسفونات تک‌عاملی و دی‌متیل ۱- هیدروکسی اتان فسفونات در تهیه اسفنج سخت نیز بررسی شده است [۹۷]:

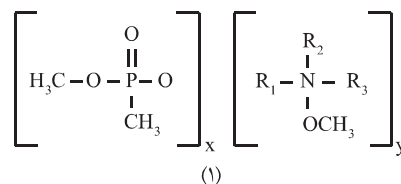


استفاده ۱۵ درصد از دی‌متیل ۱- هیدروکسی اتان فسفونات باعث شد که نمونه آزمون DIN 4102-B2 را با موفقیت بگذرانند. استفاده از ۶ درصد وزنی دی‌متیل هیدروکسی متان فسفونات همراه با ۵ درصد وزنی دی‌اتیل اتیل فسفونات غیرواکنشگر در تهیه اسفنج‌های سخت نیز

DMMP، Reoflam 306 و TMCPP برای پلی‌ال‌های آلیفاتیک به ترتیب برابر ۲ و ۳ است. کارایی این مواد بستگی به درصد فسفر موجود در آن دارد و جالب است، مقدار فسفر موجود در TMCPP تنها ۹/۸ درصد و مقدار کلر آن ۳۲/۵ درصد است.

یکی از روش‌های تهیه بیس (متیل متیل فسفونات)، واکنش تبادل استری DMMP با دی‌فنول‌ها یا دی‌ال‌هاست (طرح ۷). این روش توسط Klein و Balbach به ثبت رسیده است [۸۸]. آنها پس از تهیه این ماده، به نسبت ۱۰ درصد وزنی از آن در اسفنج سخت استفاده کردند و اسفنج مزبور در آزمون DIN 4102-B2 پذیرفته شد [۸۹].

با گرمادهی DMMP با آمین‌های آلیفاتیک [۹۰] یا با آمیدها، اوره‌ها یا بی‌اوره‌ها انواع متنوع نمک (ساختار ۱) آنها تهیه می‌شود [۹۱]. استفاده از این نمک‌ها به مقدار ۱۰ phr در اسفنج سخت، شاخص اکسیژن را از ۲۱ به ۲۵ افزایش می‌دهد.



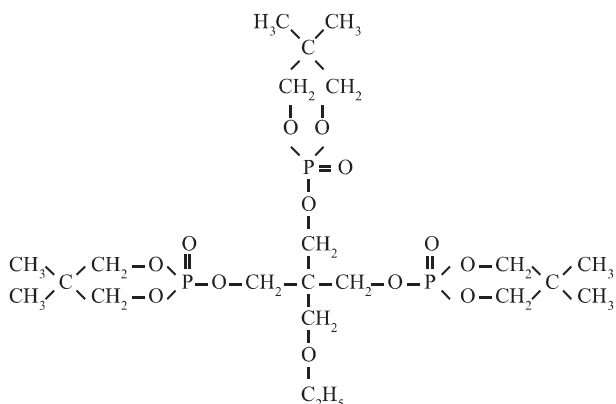
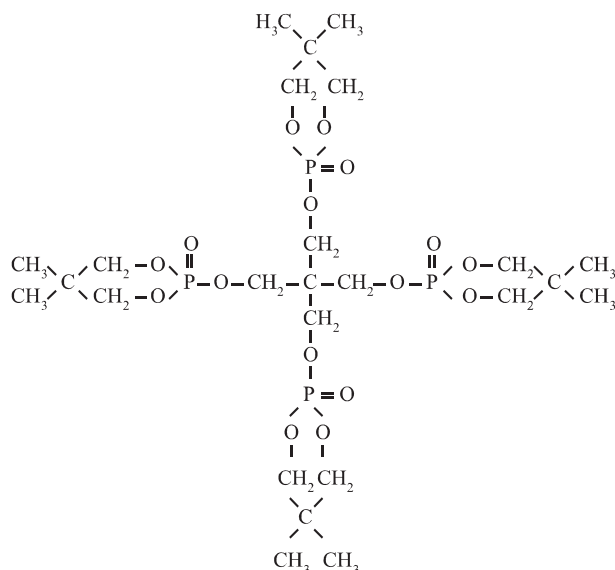
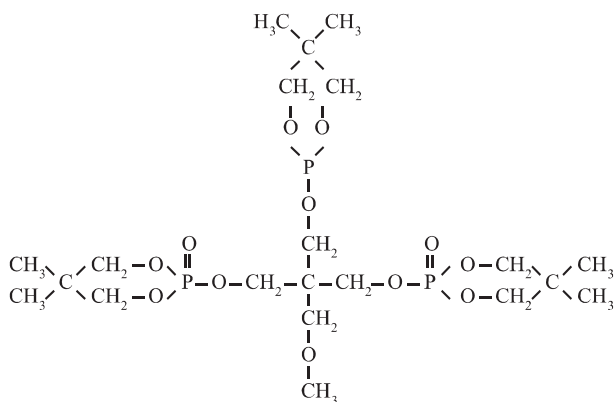
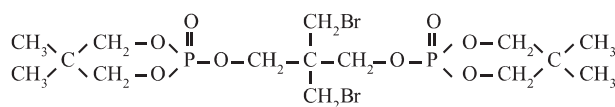
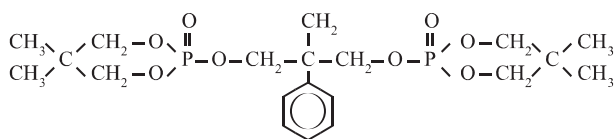
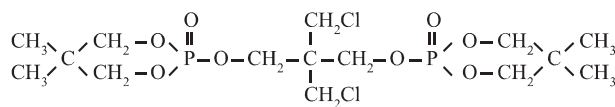
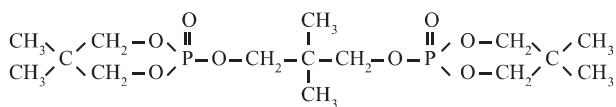
ترکیبات بیس، تریس و تتراکس (نئوپنتیل گلیکول) فسفات توسط Mauric و Wolf تهیه شدند (طرح ۸) [۹۲]. این فسفات‌ها به عنوان افزودنی‌های بازدارنده اشتعال، شاخص اکسیژن را در اسفنج سخت بهبود می‌دهند.

Wilson و همکاران [۹۳] در تهیه اسفنج‌های سخت بر پایه پلی‌اتر پلی‌ال از نوع پنتااریتروئیل از ۱۰ phr از افزودنی‌های مختلف بازدارنده اشتعال واکنش پذیر استفاده کردند (طرح ۹).

مطالعات آنها نشان داد، اشتعال پذیری اسفنج‌ها تقریباً وابسته به مقدار فسفر است و فقط افزودنی‌هایی می‌توانند خاصیت بازدارندگی اشتعال را داشته باشند که بیش از ۱۵٪ فسفر دارند. انواع تجاری و قابل دسترس تریس (۲- کلرواتیل) فسفات و دی‌اتیل -N,N- بیس (هیدروکسی اتیل) آمینومتیل فسفونات اثر بازدارندگی اشتعال کمتری در مقایسه با فسفرهای آمیددار جای‌گزین نشده در اسفنج‌های سخت دارند.

ترکیبات پلی‌ال جدید فسفردار و نیتروژن‌دار با جای‌گزینی جزئی کلی گروه‌های متیلول تتراکس (هیدروکسی متیل) فسفونیوم کلرید با آمین نوع دوم با یا بدون گروه‌های هیدروکسیلیک اضافی (طرح ۱۰) نیز سنتز شده‌اند [۹۴].

اسفنج‌های سخت تهیه شده با این نوع پلی‌ال‌های اصلاح شده مقاومت زیادی در برابر احتراق دارند. بررسی شاخص اکسیژن و سطح



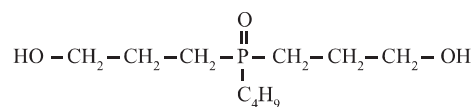
طرح ۸ - ترکیبات بیس، تریس و تتراکس (نتوپنتیل گلیکول).

پلی‌یورتان را با اصلاح پلی‌ال‌های حاوی فسفر - نیتروژن بررسی کردند. پلی‌ال‌های جدید آمینومتیل فسفین اکسید از سنتز تتراکس (هیدروکسی متیل) فسفونیوم کلرید تهیه شدند. اسفنج حاصل از این پلی‌ال طبق استانداردهای ASTM D2863 و D1692 مقاومت خوبی را در برابر اشتعال نشان دادند.

Modesti و همکاران [۷۴] اثر مواد تأخیرانداز اشتعال بر پایه مواد بدون هالوژن آمونیوم پلی‌فسفات و ملامین سیانورات را بر بهبود خواص بازدارندگی اشتعال اسفنج‌های پلی‌ایزوسیانورات - پلی‌یورتان بررسی کردند. نتایج بررسی‌ها نشان داد، با افزایش مقدار پرکننده خواص فیزیکی و مکانیکی کمی افت می‌کند. از سوی دیگر نتایج گرماسنج مخروطی نشان می‌دهد، وجود ملامین باعث کاهش سریع

بررسی شدند.

نوعی دی‌ال بازدارنده اشتعال (FR-D) توسط Lee و همکاران [۹۸] و Fretz و Green [۹۹] بررسی شد. این دی‌ال دارای ۱۴ درصد فسفر است و از لحاظ بازدارندگی اشتعال در وزن‌های یکسان سه برابر مؤثرتر از پلی‌استر پلی‌ال تترابرموفتالات عمل می‌کند. برخلاف استر فتالات‌های فسفات دار معمولی، FR-D حین احتراق اسفنج، زغال بیشتری ایجاد می‌کند و همراه با افزودنی‌های برم‌دار خاصیت هم‌افزایی نشان می‌دهد:



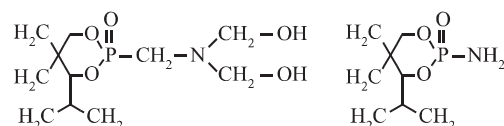
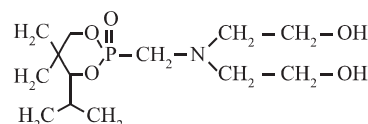
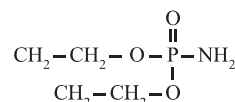
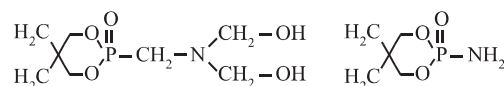
Sivrev و Zabaski [۱۰۰] تأخیراندازی اشتعال اسفنج‌های سخت

هستند، اما دمای پایداری آنها کمتر از  $165^{\circ}\text{C}$  است و معمولاً همراه با مواد دیگر دارای خاصیت هم‌افزایی، استفاده می‌شوند [۸۳]. از مزایای این نوع سامانه‌ها، مؤثر بودن آنها در مقادیر کم، کمتر بودن آثار تخریبی در خواص فیزیکی، آسانی فراورش و قیمت نسبتاً ارزان است و معایب آنها شامل نیاز به استفاده هم‌زمان از ترکیبات با هم‌افزایی، تحریک پوست و چشم و آزادسازی محصولات سمی در اثر احتراق است.

### ترکیبات واکنش‌پذیر هالوژن‌دار

دو روش برای وارد کردن ترکیبات هالوژن‌دار در مواد اولیه اسفنج‌ها از جمله پلی‌ال‌ها وجود دارد. یکی از راه پلیمر شدن و تشکیل کopolymer و دیگری با واکنش‌های بعدی و به شکل زنجیر پلیمر آویزان. به عنوان مثال، دی‌ال‌های آلیفاتیک و آروماتیک برم‌دار تهیه شده به عنوان بازدارنده‌های اشتعال در اسفنج‌های پلی‌یورتان استفاده می‌شوند.

بازدارنده‌های اشتعال پلی‌اتر پلی‌ال هالوژن‌دار IXOL B251 محصول واکنش اپی‌کلروهیدرین با دی‌ال سیرنشده برم‌دار  $\text{HO-CH}_2\text{-C(Br)=C(Br)-CH}_2\text{-OH}$  و نیز انواع پلی‌ال چند عاملی توسط Walch [۱۰۴] بررسی شده‌اند. گرانروی این محصول با وجود درصد زیاد هالوژن آن کم است و به راحتی با روش‌های معمولی در



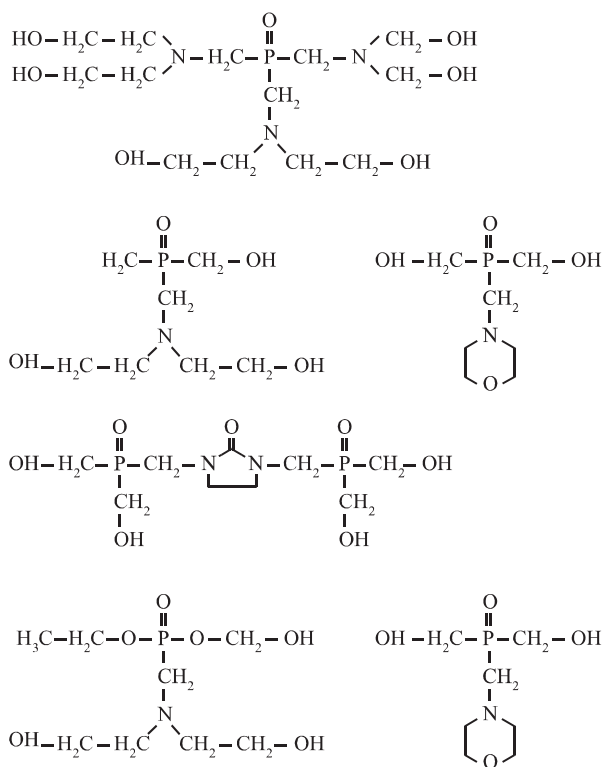
طرح ۹- بازدارنده‌های اشتعال واکنش‌پذیر مختلف.

سرعت رهایش گرما و کاهش وزن شده است. هم‌چنین، باعث بهبود خواص آتش‌گیری اسفنج می‌شود. در این بررسی‌ها اسفنج‌های پلی‌یورتان و پلی‌ایزوسیانات اصلاح شده با آمید که با بازدارنده اشتعال از نوع مخلوط آمونیوم پلی‌فسفات و ملامین سیانورات تهیه شده بودند، بررسی شد. نتایج نشان داد، وجود پرکننده باعث کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی شده ولی مقاومت اشتعال‌پذیری بهبود می‌یابد.

ترکیبات حاوی فسفر و ترکیبات هالوژن‌دار به دلیل خاصیت هم‌افزایی بین دو عنصر و سهولت به کارگیری با هم استفاده می‌شوند [۱۰۱، ۱۰۲]. نجفی و همکاران [۱۰۳] با استفاده از گرماسنج مخروطی روی اسفنج پلی‌یورتان اصلاح شده با بازدارنده اشتعال مطالعاتی انجام دادند. در این مطالعات، افزودنی‌های بدون هالوژن، حاوی هالوژن و هالوژن-فسفر با هم مقایسه شدند. نتایج مقایسه‌ها نشان داد، بازدارنده‌های اشتعال در کاهش سرعت رهایش گرمای مواد الاستومری در مقایسه با اسفنج سخت سه برابر مؤثرترند. هم‌چنین، با افزایش روی استئارات به مقدار ۱۰ درصد زمان افروزش ۲۴ برابر طولانی‌تر می‌شود. بنابراین، حداقل مقدار نشر در حداکثر زمان ممکن وجود دارد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، وجود ترکیبات هالوژن و فسفر باعث افزایش دود و CO شدند.

### بازدارنده‌های اشتعال هالوژن‌دار

هالیدهای آلی و پلیمرهای هالوژن‌دار مواد بازدارنده اشتعال مناسبی به ویژه در پلاستیک‌ها هستند. اهمیت اثرگذاری آنها به ترتیب از برم به کلر و فلوئور کمتر می‌شود. پارافین‌های کلردار بازدارنده اشتعال مناسبی

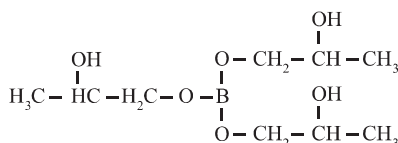


طرح ۱۰- ترکیبات جدید پلی‌ال فسفردار و نیتروژن‌دار.

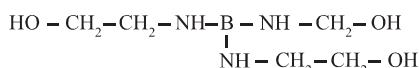
۵۵۰°C باقی مانده سرامیک مانند به جامی ماند که نقش پوشش فداشونده را در کاربردهای مناسب دمای زیاد مانند هواپیما و کشتی ایفا می‌کند. در پوشش‌های گرماتورمی، روی بورات در تشکیل ساختار سلولی کوچک زغال شرکت و سلول‌های کوچک بستر را عایق گرمایی می‌کند که در یک پارچگی زغال مؤثر است. در چنین پوشش‌هایی، معمولاً روی بورات همراه با منبع هالوژن دار مانند واکس کلردار استفاده می‌شود. روی بورات معمولاً به نسبت وزنی روی اکسید ZnO، بور اکسید (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و آب مشخص می‌شود.

بازدارنده‌های اشتعال حاوی بور، هم‌چون تری‌ال‌های حاوی بور، از واکنش بوریک اسید با ۲،۱ - پروپان دی‌ال (طرح ۱۱-الف) [۱۰۷]، مونو اتانول آمین (طرح ۱۱-ب) [۱۰۸]، ۳،۱ - بوتان دی‌ال (طرح ۱۱-ج) یا تری (۱) - کلرو ۳ - اتوکسی پروپان ۲ - ال (بورات با اپی کلروهیدرین (طرح ۱۱-د) به دست می‌آید.

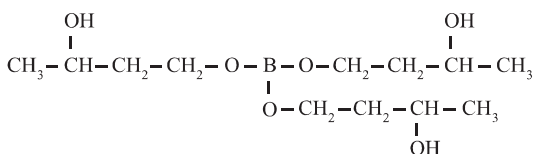
این بورات‌ها برای تهیه اسفنج بر پایه ایزوسیاناتر بررسی شده‌اند. هرچه درصد بور افزایش یابد، استحکام فشاری باقی مانده احتراق و درصد سلول‌های بسته افزایش می‌یابد، گرچه شکنندگی، دمای نرمی و جذب آب کاهش می‌یابد. در نوعی از این ترکیبات شاخص اکسیژن از



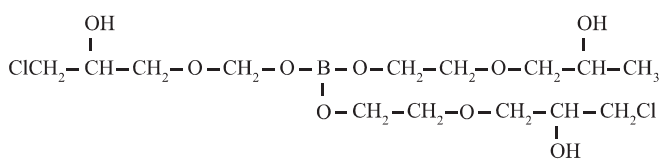
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

طرح ۱۱ - بازدارنده‌های اشتعال حاوی بور.

ساخت اسفنج‌های پلی‌یورتان و پلی‌ایزوسیاناترات استفاده می‌شود. نوع وینیلی برم‌دار آن پایداری بیشتری نسبت به نوع آلیفاتیک برم‌دار دارد و پایداری ترکیب کمی کمتر از آروماتیک برم‌دار است. این پلی‌ال‌ها دارای سه گروه عاملی هستند. بنابراین، خواص مکانیکی اسفنج را ارتقا می‌دهند. با استفاده از آزمون‌های E-84 و Butler Shimmemy می‌توان طبقه آنها را تخمین زد. Walch با مخلوط کردن ۵۵/۴۵ از IXOL B251 با پلی‌ال معمولی، نوع سوختن اسفنج را در طبقه rating I دسته‌بندی کردند. Brzozowski و همکاران [۱۰۵]، مخلوط IXOL B251 را با سایر بازدارنده‌های اشتعال‌پذیر معمولی مانند تریس (۲ - کلرو پروپیل) فسفات، (۲ - هیدروکسی - اتوکسی) اتیل ۲ - هیدروکسی پروپیل ۵،۴،۳، ۵ - تترا برموفتالات (Saytex RB-79) بررسی کردند و دریافتند که برم آلیفاتیک و آروماتیک، فسفر و کلر آلیفاتیک در اسفنج‌های تهیه شده با پنتان، خاصیت هم‌افزایی دارند.

DEEP، Brown و Feske [۱۰۶] شش نوع بازدارنده اشتعال، DMMP، TCEP، TCPP و Saytex RB-79 را به حالت مخلوط دو به دو بررسی کردند که همواره یکی از آنها Saytex RB-79 بوده است. آزمون اشتعال‌پذیری در مقیاس کوچک با استفاده از گرماسنج FM4450 انجام شد. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار ماده هالوژن دار بهبود کلی در خواص مشاهده شد. مخلوط Saytex RB-79 با ترکیبات فسفات کلردار شده آثار بهتری را در خاصیت بازدارندگی اشتعال ایجاد کرد. برای دو افزودنی TCPP و TCEP، نوع TCPP کارایی بهتری را در ترکیب نشان داد.

### ترکیبات بازدارنده بور

روی بورات جای‌گزین مناسبی برای آنتیموان تری‌اکسید است که برای افزایش هم‌افزایی در سامانه‌های هالوژن دار و آلومینیم تری‌هیدرات به کار می‌رود. روی بورات هم به عنوان متوقف‌کننده دود و هم پس‌فروزش عمل می‌کند. روی بورات همراه با آنتیموان تری‌اکسید سامانه ارزانی را فراهم می‌کند. در ضمن، روی بورات ته‌رنگ کمی دارد و امکان استفاده از رنگ دانه کمتری در رنگی کردن نمونه وجود دارد. روی بورات به شدت در تشکیل زغال مؤثر است، بنابراین مقدار سوخت قابل تبخیر را در ناحیه احتراق کم می‌کند. رهایش آب تبلور، مقدار گازهای احتراق را در فاز بخار و دود را کم می‌کند. بور در فاز جامد باقی مانده و به عنوان ممانعت‌کننده اکسایش مواد کربنی شده عمل کرده و پس‌فروزش را متوقف می‌کند. سایر ترکیبات بور مانند آمونیوم فلوئوروبورات، بوریک اسید و باریم متابورات نیز برای توقف پس‌فروزش در فرمول‌ها به کار می‌روند. با وجود ATH در دمای بیش از

۲۵ به ۲۷ افزایش می‌یابد.

Czuprynski و همکاران [۱۰۹]، خواص پلی‌یورتان بر پایه ایزوسیانات را اصلاح کردند. ترکیبات آلی بور که از استری شدن بوریک اسید و گلیکول تهیه می‌شوند در تولید اسفنج‌های پلی‌یورتان - پلی‌ایزوسیانات به کار می‌روند. افزایش ترکیبات بوریک آلی باعث کاهش جذب آب اسفنج می‌شود، درحالی‌که خاصیت اشتعال‌پذیری و شکنندگی کاهش و مقدار سلول‌های بسته اسفنج افزایش می‌یابد. با استفاده از ترکیبات بور بر پایه تری (۲ - هیدروکسی بوتیل) بورات، تری (هیدروکسی تیودی اتیلن) بورات، تری (۳ - کلرو - ۲ - هیدروکسی

۱ - پروپوکسی) ۱ - متیل پروپیل] بورات و تری (۳ - کلرو - ۲ - هیدروکسی ۱ - پروپوکسی) تیودی اتیلن بورات به عنوان پلی‌ال و واکنش با ایزوسیانات، اسفنج سخت ایزوسیانات پلی‌یورتان تهیه شد. این مواد اشتعال‌پذیری اسفنج را کاهش داده و اسفنجی با استحکام فشاری بیشتر و شکنندگی کمتر و درصد سلول بسته بیشتر حاصل شد.

انواع ترکیبات آلی بور بر خواص گرمایی اسفنج سخت ایزوسیانات پلی‌یورتان نیز بررسی شده است [۱۱۰]. سه نوع ترکیب بورات از جمله تری هیدروکسی پروپیل بورات (BTHP)، تری (۳ - کلرو ۲ - هیدروکسی ۱ - پروپوکسی) ۱ - متیل اتیل بورات (BTCIHPME)، تری (۳ - کلرو ۲ - هیدروکسی ۱ - پروپوکسی) پروپیل] بورات (BTCIHP) در ترکیب درصدهای ۱/۱ تا ۴/۴ اکی والان باعث افزایش دمای نرمی، اولین پله کاهش وزن و دمای بیشترین سرعت کاهش وزن می‌شوند. بنابراین، ترکیبات بور، مانند زنجیرافزا عمل می‌کنند و خواص گرمایی اسفنج را بهبود می‌بخشند.

Czuprynski و Sadowska [۱۱۱]، ترکیبات جدیدی را برای تهیه اسفنج سخت ایزوسیانات پلی‌یورتان معرفی کردند. این ترکیبات از بوریک اسید و ۳،۱ - پروپان دی‌ال و ۴،۱ - بوتان دی‌ال تهیه شده و به عنوان پلی‌ال در ساخت اسفنج سخت ایزوسیانات پلی‌یورتان به کار گرفته شدند. روش تهیه، پارامترهای اسفنج شدن، خواص فیزیکی و شیمیایی اسفنج‌های تهیه شده بررسی شد. نتایج نشان داد، استفاده از این ترکیبات به عنوان پلی‌ال نتایج خوبی بر خواص اسفنج‌های تهیه شده دارد. استحکام فشاری بیشتر، شکنندگی کمتر، مقدار سلول بسته بیشتر و کاهش قابل ملاحظه اشتعال‌پذیری در مقایسه با اسفنج استاندارد در این ترکیبات مشاهده شد.

### نانوکامپوزیت‌های بازدارنده اشتعال

نانوکامپوزیت‌ها گروه جدیدی از مواد هستند که در مقایسه با میکروکامپوزیت‌ها خواص برتری دارند. با افزایش مقادیر کمی از

نانوذرات می‌توان بدون از دست دادن سبکی به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود در خواص ماده ایجاد کرد [۱۱۲].

امروزه، نانوفناوری در حوزه علم مواد پیش رفت زیادی کرده است. پژوهش‌های انجام شده در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلیمر - مواد معدنی نتایج قابل توجهی را در خواص گرمایی، مکانیکی و شیمیایی، بدون تغییر زیاد در چگالی، چقرمگی و فرایندپذیری به وجود می‌آورد [۱۱۳].

Saha و همکاران [۱۱۴] آثار نانوذرات سه نوع ماده معدنی را بر خواص مکانیکی اسفنج پلی‌یورتان از نوع ایزوسیانات بررسی کردند. در این بررسی، موادی هم چون تیتان کروی، نانوخاک رس صفحه‌ای و نانولوله کربنی میله‌ای شکل استفاده شد. در تهیه اسفنج افزون بر مواد یاد شده از جزء A دارای MDI و جزء B دارای پلی‌ال به همراه عامل اسفنج‌زا و عامل پخت نیز استفاده می‌شود. ابتدا، نانوذرات با استفاده از روش فراصوت در جزء A پخش و سپس با استفاده از مخلوط‌کن مکانیکی با جزء B مخلوط می‌شوند. بر اساس بررسی‌های به عمل آمده، کامپوزیت‌های اسفنج پلی‌یورتان پر شده با نانولوله کربنی میله‌ای شکل بیشترین افزایش و کامپوزیت‌های اسفنج پلی‌یورتان پر شده با تیتان کمترین افزایش خواص مکانیکی را نشان دادند. در باره اثر نانوذرات خاک رس بر خواص مکانیکی اسفنج سخت [۱۱۵] از نانوکامپوزیت مونت موریلونیت دارای گروه کربوکسیل MMT-OH و MMT-T (کاتالیزور آلی قلع) در اسفنج سخت استفاده شد. شکل‌شناسی و خواص اسفنج به دلیل احتمال واکنش‌های شیمیایی و برهم کنش‌های فیزیکی به گروه‌های عاملی اصلاح‌کننده، روش سنتز و وزن مولکولی پلی‌ال بستگی دارد. لایه‌های سیلیکاتی خاک رس اصلاح شده با افزایش گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آلی قلع می‌تواند در بین ماتریس پلی‌یورتانی قرار گیرد. وجود نانوخاک رس باعث افزایش چگالی سلول و کاهش اندازه آن در مقایسه با پلی‌یورتان خالص می‌شود.

XU و همکاران [۱۱۶] نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه اسفنج سخت پلی‌یورتان تقویت شده با پرکننده خاک رس اصلاح شده ساختند و اثر درصد پرکننده خاک رس اصلاح شده بر خواص کامپوزیت را بررسی کردند. با افزایش خاک رس اصلاح شده به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین خاک رس اصلاح شده و اسفنج، اندازه سلول کاهش و خواص مکانیکی آن از جمله استحکام فشاری و کششی افزایش یافت.

Modesti و همکاران [۱۱۷] اثر نانوپرکننده‌ها را بر خواص عایق گرمایی نانوکامپوزیت‌های اسفنج سخت سلول بسته بر پایه ایزوسیانات بررسی کردند. از نانوپرکننده‌های مختلف با ساختار شیمیایی و نسبت منظر متفاوت استفاده شد. برای مثال، از سیلیکای اصلاح نشده و هم چنین اصلاح شده آلی و معدنی از نوع نانوپودرهای

اصلاح شده با کربودی ایمید بدون مواد ضد اشتعال به عنوان مرجع تهیه شدند. نتایج نشان داد، اسفنج سخت پایه ایزوسیانات پلی‌یورتان که شامل بازدارنده‌های اشتعال هالوژنی همراه با نانوخاک رس و گرافیت انبساط‌پذیر و ZS هستند، خواص بهتری نسبت به اسفنج معمولی پلی‌یورتان و اسفنج ایزوسیانات پلی‌یورتان بدون این مواد دارند. احتراق اسفنج‌ها را می‌توان با برم، فسفر و حلقه ایزوسیانات کاهش داد. افزایش ZS، گرافیت انبساط‌پذیر و نانوخاک رس مقاومت در برابر اشتعال‌پذیری را افزایش می‌دهد. اسفنج‌های برپایه ایزوسیانات پلی‌یورتان اصلاح شده با کربودی ایمید، اشتعال‌پذیری کمتری نسبت به اسفنج‌های معمولی و اسفنج بر پایه ایزوسیانات دارند.

### نتیجه‌گیری

نتیجه بررسی‌ها و مطالعات درباره مواد بازدارنده اشتعال نشان می‌دهد، انواع مختلفی از مواد آلی و معدنی وجود دارند که دارای قابلیت ایجاد بازدارندگی اشتعال در اسفنج‌های پلی‌یورتانی هستند. اگرچه قابلیت بازدارندگی و نحوه اثر آنها با هم متفاوت است. آینده پلیمرها و کامپوزیت‌های حاوی بازدارنده‌های اشتعال بر اساس تولید این مواد با قیمت قابل قبول و رقابتی با مواد و محصولات پلیمری با حفظ یا بهبود خواص مکانیکی اسفنج‌های حاصل استوار است. استفاده از مواد نانو و تهیه نانو کامپوزیت‌های اسفنجی از آنها در آینده ممکن است، برای بهبود کارایی و اشتعال‌پذیری اسفنج‌ها مؤثر باشد. هم‌چنین، مطالعات نشان می‌دهد، مواد ایجاد کننده لایه زغال بیشتر در سطح اسفنج پایداری آن را در برابر آتش افزایش می‌دهد. در این حالت، مواد گرماتورمی می‌توانند مفید باشند. مواد جدید با خاصیت مورد نظر را می‌توان از مواد گرماتورمی با عاملیت شیمیایی و فیزیکی و استفاده از خاصیت اثرگذاری مضاعف در مقیاس نانو طراحی و استفاده کرد.

اصلاحات بعدی که می‌توان در این ترکیبات برنامه‌ریزی کرد، مبتنی بر فرمول‌بندی‌های حاوی اکسیدهای فلزی در مقیاس نانو با مقدار کمتر و با همان قیمت تمام شده است. استفاده بهتر از ایده‌ها و فناوری جدید، با در نظر گرفتن ملاحظات معیارهای طراحی و ایمنی، مسیر رسیدن به محصولات مناسب را هموارتر خواهد کرد.

### قدردانی

از صندوق حمایت از پژوهشگران کشور که شرایط انجام این پژوهش را در قالب طرح شماره ۸۴۰۵۵ فراهم آوردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

کروی مانند مونت‌موریلونیت MMT طبیعی و اصلاح شده با نمک آلکیل ایمیدازل با مقاومت گرمایی زیاد IM-MMT، پودر نانوسیلیکا و پودر نانوتیتان استفاده شد.

Modesti و همکاران [۱۱۸] خواص هم‌افزایی مواد تأخیرانداز اشتعال بر پایه فسفر (آلومینیم فسفینات) و سیلیکای لایه‌ای را نیز بررسی کردند. آنها از سیلیکای اولیه و نیز سیلیکای اصلاح شده با آمونیاک (نوع تجاری) و نوع اصلاح شده با دی فسفونیوم که از لایه‌ای شدن نمک دی فسفونیوم نوع چهارم تهیه شده بود، استفاده کردند. شکل‌شناسی اسفنج‌ها با روش XRD و خواص گرمایی با آزمون گرماسنج مخروطی و گرماوزن‌سنجی بررسی شد. نتایج این بررسی نشان می‌دهد، خاک رس اولیه و اصلاح شده با دی فسفونیوم مقدار کمی لایه‌ای شده در حالی که سیلیکای اصلاح شده با آمونیاک به خوبی پراکنده می‌شود. نتایج خواص گرمایی نشان می‌دهد، وجود فسفینات، شاخص اکسیژن و رفتار اشتعال‌پذیری اندازه‌گیری شده با گرماسنج مخروطی را بهینه کرده و اسفنج پایدار گرمایی حاصل می‌شود. بنابراین برای اسفنج، دی فسفونیوم تأخیرانداز شعله خوبی است و عمل تأخیراندازی آن در هر دو فاز جامد و گازی انجام می‌شود. خاک رس اولیه و اصلاح شده با دی فسفونیوم پایداری گرمایی را بهبود می‌دهد در حالی که وقتی با فسفینات همراه باشد، اثر چندانی بر کاهش سرعت رهایش گرما (PHRR) و کل گرمای ایجاد شده (THE) ندارد و مزیت اصلی آن مربوط به تراکم لایه زغال است. خاک رس اصلاح شده با دی فسفونیوم خواص اشتعال‌پذیری را بهبود می‌دهد، زیرا هم PHRR و هم THE را کاهش می‌دهد. تجزیه گرماسنج مخروطی نشان داد، خاک رس به شکل سد حفاظتی در سطح باعث جلوگیری یا کند کردن نفوذ مواد تبخیرپذیر یا اکسیژن می‌شود، در حالی که فسفینات و فسفونیوم در هر دو عمل و در هر دو فاز جامد و گازی مؤثرند.

Zatorski و همکاران [۱۱۹] پیش‌رفت‌های جدیدی در اصلاح شیمیایی اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان برای ایمنی در برابر آتش به دست آوردند. این اسفنج‌های سخت بر پایه ایزوسیانات پلی‌یورتان دارای مقادیر متفاوتی از بازدارنده اشتعال و نانوسیلیکای لایه‌ای بود. عامل پف‌زا نوع 227 و HFC 365 و مقدار کمی آب استفاده شد. اسفنج‌های سخت بر پایه ایزوسیانات پلی‌یورتان حاوی بازدارنده اشتعال مقاومت بهتری را در برابر اشتعال در مقایسه با پلی‌یورتان و ایزوسیانات پلی‌یورتان اصلاح نشده نشان دادند. نتایج نشان داد، نانوخاک رس به همراه بازدارنده‌های اشتعال دارای ترکیبات واکنش‌پذیر برم و فسفر و روی استانات ZS، اشتعال‌پذیری را به طور محسوس کاهش می‌دهد. گرافیت انبساط‌پذیر نیز در بعضی نمونه‌ها استفاده شد. هم‌چنین، سه نمونه PUR، PUR-PIR و PUR-PIR



## مراجع

- Barikani M. and Ehsani M., *Polyurethane Chemistry and Technology*, Ava Matn, Tehran, 2008.
- Levchik S.V. and Weil E.D., Thermal Decomposition, Combustion and Fire Redundancy of Polyurethanes-a Review of Recent Literature, *Polym. Int.*, **53**, 1558-1610, 2004.
- Barikani M., Polyurethane and Fire 1, Publications of Coordinating for Science and Technology of Petrochemical Material and Polymer Industrial Bulletin, **3**, 20, 10, 1988.
- Singh H., and Jain A.K., Ignition, Combustion, Toxicity and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 1115-1143, 2009.
- Jonson P.C., *Advances in Polyurethane Technology*, Buist J.M. and Gudgeon H. (Eds.), Wiley, New York, 1-23, 1998.
- Barikani M., *Polyurethane (Chemistry, Property, Application and Aging)*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, 2006.
- Frazer A.H., *High Temperature Resistant Polymers*, Interscience, New York, 1, 1968.
- Critchley J.P., Mknigh G.J., and Wright W.W., *Heat Resistant Polymers*, Plenum, New York, 1983.
- Cassidy P.E., *Thermally Stable Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1980.
- Tilley J.N., Nadeau H.G., Reymore H.E., Waszciak P.H., and Sayigh A.A.R., Thermal Degradative Behavior of Selected Urethane Foams Related to Variations of Constituents: Part I. Thermal Stability and Test Methods, *J. Cell. Plast.*, **4**, 22-36, 1968.
- Frisch K.C., Relationship of Chemical Structure and Properties of Rigid Urethane Foams, *J. Cell. Plast.*, **1**, 321-330, 1965.
- Darr W.C., Gemeinhardt P.G., and Saunders J.H., The Cure of Cross-Linked Urethane Polymers, *J. Cell. Plast.*, **2**, 266-272, 1966.
- Backus J.K., Beranard D.L., Darr W.C., and Saunders J.H., Flammability and Thermal Stability of Isocyanate-based Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1053-1074, 1968.
- Sheehan D., Bentz A.P., and Petropoulos J.C., The Relative Thermal Stability of Polymer Model Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 47-56, 1962.
- Hesketh T.R., Bogart W.C., and Coopers S.L., Differential Scanning Calorimetry Analysis of Morphological Changes in Segmented Elastomers, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 190-197, 1980.
- Saunders J.H. and Frisch K.C., *Polyurethanes: Chemistry and Technology*, Part-I, Interscience, New York, 129-217, 1962.
- Britain J.W., *The Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, Saunders J.H., Kennedy J.P., and Tornvist E.G.M. (Eds.), Interscience, 1969.
- Domberow B.A., *Polyurethanes*, 2nd ed., Reinhold, New York, 1965.
- Matuszak M.L. and Frisch K.C., Thermal Degradation of Linear Polyurethans and Model Biscarbamates, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, **11**, 637-648, 1973.
- Conley T., *Thermal Stability of Polymers*, Marcel Dekker, New York, **1**, 12, 1970.
- Tobolsky A.V., Yu H., and Thack R., Cleavage in Urethane-type Synthetic Rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, S44, 1962.
- Tarakanov O.G., Nevskji L.V., and Beljakiv V.K., Thermodestruction and Thermooxidative Destruction of Polyurethanes, *J. Polym. Sci. C*, **23**, 117-125, 1968.
- Barikani M. and Hepburn C., Isocyanurate Crosslinking as a Means of Producing Thermally Stable Polyurethane Elastomers, *Cellul. Polym.*, **5**, 169-185, 1986.
- Fabris H.J., *Advances in Urethane Science and Technology*, Frisch K.C. and Reegan S.L. (Eds.), Technomic, Westport, Conn, **4**, 89, 1976.
- Nicholas L. and Gmitters G.T., Heat Resistant Rigid Foams by Trimerization of Isocyanate Terminated Prepolymers, *J. Cell. Plast.*, **1**, 85-90, 1965.
- Tsuzuki R., Ichikawa K., and Kase M., New Reactions of Organic Isocyanates. I. Reaction with Alkylene Carbonates, *J. Org. Chem.*, **25**, 1009-1012, 1960.
- Barikani M., *Thermally Stable Polyurethane Elastomers, Their Synthesis and Properties*, PhD Thesis, Loughborough University of Technology, UK, 1986.
- Barikani M. and Hepburn C., The Relative Thermal Stability of Polyurethane Elastomers: Effect of Diisocyanate Structure, *Cellul. Polym.*, **6**, 41-45, 1987.
- Barikani M. and Hepburn C., The Relative Thermal Stability of Polyurethane Elastomers: 2. Influence of Polyol-diisocyanate Molar Block Ratios with a Single and Mixed Diisocyanate System, *Cellul. Polym.*, **6**, 29-36, 1987.
- Barikani M. and Hepburn C., The Relative Thermal Stability of

- Polyurethane Elastomers: 3. Influence of Chain Extender Structure, *Cellul. Polym.*, **6**, 47-67, 1987.
31. Yeganeh H., Barikani M., and Noei Khodabadi F., Synthesis and Properties of Novel Thermoplastic Poly(urethane-imide), *Eur. Polym. J.*, **36**, 2207-2211, 2000.
  32. Yeganeh H. and Barikani M., Preparation and Properties of (Polyurethane imides) Derived from Diisocyanate Containing Build in Imide Ring, *Iran. Polym. J.*, **10**, 21-27, 2001.
  33. Barikani M. and Mehdipour Ataie Sh., Synthesis and Properties of Novel Optically Active Polyimides, *J. Polym. Sci, PartA: Polym. Chem.*, **39**, 514-518, 2001.
  34. Ravey M. and Pearse E.M., Flexible Polyurethane Foam. I. Thermal Decomposition of a Polyether-based, Water-blown Commercial Type of Flexible Polyurethane Foam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 47-74, 1997.
  35. Grassie N. and Perdomo Mendoza G.A., Thermal Degradation of Polyether-Urethanes: Part 3- Polyether-Urethanes Prepared from Methylene Bis(4-phenylisocyanate) and Low Molecular Weight Poly(ethylene glycols), *Polym. Degrad. Stab.*, **10**, 267-286, 1985.
  36. Dick C.M., Dominguez-Rosado E., Eling B., Liggat J.J., Lindsay C.I., Martin S.C., Mohammed M.H., Seeley G., and Snape C.E., Flammability of Urethane-Modified Polyisocyanurates and Its Relationship to Thermal Degradation Chemistry, *Polymer*, **42**, 913-923, 2001.
  37. Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), ASTM D2863.
  38. Grassie N. and Perdomo Mendoza G.A., Thermal Degradation of Polyether-Urethane: 4 Effect of Ammonium Polyphosphate on Thermal Degradation of Polyether Urethane Prepared from Methylene Bis(4-Phenylisocyanate) and Low Molecular Weight Poly(ethylene Glycols), *Polym. Degrad. Stab.*, **11**, 145-166, 1985.
  39. Grassie N., and Perdomo Mendoza G.A., Thermal Degradation of Polyether-Urethane: 5. Polyether Urethane Prepared from Methylene Bis(4-Phenylisocyanate) and High Molecular Weight Poly(ethylene glycols) and the Effect of Ammonium Polyphosphate, *Polym. Degrad. Stab.*, **11**, 359-379, 1985.
  40. Weil E.D., *Proceeding of Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Stamford, C.T, and Lewin M. (Ed.), BCC, Norwalk, USA, 191-200, 1996.
  41. Dick C.M., Denecker C., Liggat J.J., Mohammed M.H., Snape C.E., Seeley G., Lindsay C., Eling B., and Chaffanjon P., Solid State  $^{13}\text{C}$  and in Situ  $^1\text{H}$  NMR Study on the Effect of Melamine on the Thermal Degradation of a Flexible Polyurethane Foam, *Polym. Int.*, **49**, 1177-1182, 2000.
  42. Myers R.E., Dickens E.D., Licurisi E., and Evans E.R., Ammonium Pentaborate: an Intumescent Flame Retardant for Thermoplastic Polyurethanes, *J. Fire Sci.*, **3**, 432-449, 1985.
  43. Troev K., Atanasov V.I., Tsevi R., Grancharov G., and Tsekova A., Chemical Degradation of Polyurethanes. Degradation of Microporous Polyurethane Elastomer by Dimethyl Phosphonate, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 159-165, 2000.
  44. Gray R.L. and Lee R.E., *Plastic Additives*: Pritchard M. (Ed.) Chapman and Hall, London, 567-575, 1998.
  45. Pernice R. and Pizzio P., Scorching of PUR Flexible Foams a New Lab Test to Evaluate the Performance of Stabilizing Additive, *J. Cell Plast.*, **24**, 589-600, 1998.
  46. Barikani M., Polyurethane and Fire 2, Publications of Coordinating for Science and Technology of Petrochemical Material and Polymer Industrial, *Bulletin*, **3**, 21, 19, 1987.
  47. Cullis C.F. and Hirschler M.M., *The Combustion of Organic Polymer*, Clarendon, Oxford, UK, 53, 1981.
  48. Benrashid R., Nelson G.L., *Proceedings of Conference on Recent Advances of Flame Retardancy in Polymeric Materials*, Stamford, CT, USA, 74-91 1992.
  49. Barikani M., *Rigid Polyurethane Foams*, Iran Polymer Society, 2005.
  50. Scherock A.K., Solis R., Beal G.E., Skorpenske R.G., and Parish D.P., The Influence of Polymer Morphology on the Combustion of Melamine Filled Flexible Foams, *J. Fire Sic.*, **8**, 174-193, 1990.
  51. Buzard D. and Dellar R.J., *Fire and Cellular Polymer*, Buist J.M., Grayson S.J., and Woolley W.D. (Eds.), Elsevier Applied Science, 265-277, 1986.
  52. Dick C.M., Dominguez-Rosado E., Martin S.C., Liggat J.J., and Snape C.E., The Flammability of Urethane-modified Polyisocyanurates and Its Relationship to Thermal Degradation Chemistry, *Polymer*, **42**, 913-923, 2001.
  53. Small Flame Test to EN ISO 11925-2 and German, DIN 4102 B2.

54. Esposito F.M. and Alarie Y., Inhalation Toxicity of Carbon Monoxide and Hydrogen Cyanide Gases Released during the Thermal Decomposition of Polymers, *J. Fire Sci.*, **6**, 195-242, 1988.
55. Wiedermann R., *Fire and Cellular Polymer*, Buist J.M., Grayson S.J. and Woolley W.D. (Eds.), Elsevier Applied Science, 239-249, 1986.
56. Hilado C.J., Schneider J.E., and Murphy R.M., Effect of Fire Retardant on Relative Toxicity of Pyrolysis Gases from Polyurethane Foams, *J. Fire Flam.*, **5**, 83-85, 1978.
57. Herrington R.M., The Rate of Heat, Smoke and Toxic Gases Released from Polyurethane Foams, *J. Fire Sci.*, **10**, 308, 1979.
58. Cornu A. and Massot R., *Compilation of Mass Spectra Data*, Heyden and Sons, London, 1966.
59. Backus J.K., Blue C.D., Boyd P.M., Cama F.J., Chapman J.H., Eakim J.L., Harasin S.J., McAfee E.R., McCarty C.G., Nodelman N.H., Rieck J.N., Schmelzer H.G., and Squiller E.P., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, New York, **13**, 243-303, 1996.
60. Bakhtiyari S., Taghakbari L., and Barikani M., Fire Behavior of Rigid PUR Foam and Metal Faced PUR Sandwich Panels and Fire Hazard Assessment, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 183-195, 2009.
61. Wang J.Q. and Chow W.K., A Brief Review on Fire Retardants for Polymeric Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 366-376, 2005.
62. Grand A.F. and Wilkie C.A., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, 2000.
63. Standard Test Method for Surface Burning Characteristics of Building Materials, ASTM E84.
64. Deleon A., Shieh D., and Feske E.F. Proceeding of Polyurethanes EXPO 2001, API Conference, American Plastics Council, Washington, DC, USA, 125-128, 2001.
65. Tang Z., Maroto-Vater M.M., Andersen J.M., Miller J.W., Listemann M.L., McDaniel P.L., Morita D.K., and Furlan W.R., *Polymer*, **43**, 6471, 2002.
66. Standard Test Method for Flame Height, Time of Burning, and Loss of Mass of Rigid Thermoset Cellular Plastics in a Vertical Position, A Laboratory-Scale Flammability Test is the Butler Chimney Test, which is a Vertical Testing Method, ASTM D 3014.
67. McAdams C.A. and Farmer S., *Proceeding of Polyurethanes EXPO 2002, API Conference*, American Plastics Council, Washington, DC, USA, 3-18, 2002.
68. Le Bras M. and Bourbigot S., *Flame Retardancy of Polymer*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 64, 1998.
69. Lewin M., Synergistic and Catalytic Effects in Flame Retardancy of Polymeric Materials - An Overview, *J. Fire Sci.*, **17**, 3, 1999.
70. Weil E. D., *Handbook of Organophosphorus Chemistry*, Marcel Dekker, New York, Chap. 14, 1992.
71. Penczek P., Ostrysz R., and Krassowski D., *Proceeding of Flame Retardant 2000*, Interscience Communicatios, London, 105, 2000.
72. Bell Raymond W.H., Flexible, Flame-Retardant Polyurethane Foams, *US Pat.*, 4698369, 1987.
73. Modesti M., Lorenzetti A., Simioni F., and Checchin M., Influence of Different Flame Retardancy on Fire Behavior of Modified PIR/PUR Polymers, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 475-479, 2002.
74. ISO 4589-1,-2 Limiting Oxygen Index,
75. Camino G., Duquesne S., Delobel R., Eling B., Lindsay C., Roels T., *Fires and Polymers, Materials and Solutions for Hazard Prevention*, Nelson G.L., Wilkie C.A., (Eds.) Symposium Series No. 797, Washington, DC, 90-109, 2001.
76. Modesti M. and Lorenzetti A., Improvement on Fire Behavior of Water Blown PIR-PUR Foams: Use of an Halogen-Free Flame Retardant, *Eur. Polym. J.*, **9**, 263-268, 2003.
77. Modesti M., Lorenzetti A., Simioni F., and Camino G., Expandable Graphite as Intumescent Flame Retardant in Polyisocyanurate-Polyurethane Foams, *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 195-202, 2002.
78. Modesti M. and Lorenzetti A., Halogen-free Flame Retardants for Polymeric Foams, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 167-173, 2002.
79. Modesti M. and Lorenzetti A., Flame Redundancy of Polyisocyanurate-Polyurethane Foams: Use of Difference Charring Agent, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 341-347, 2002.
80. Shi L., Li Z.M., Xie B.H., Wang J.H., Tian C.R., and Yang M.B., Flame Retardancy of Different-sized Expandable Graphite Particles for High-Density Rigid Polyurethane Foams, *Polym. Int.*, **55**, 862-871, 2006.
81. Barikani M., Askari F., and Barmar M., A Comparison of the Effect of Different Flame Retardants on the Compressive

- Strength and Fire Behaviour of Rigid Polyurethane Foams, *Cellul. Polym.*, **29**, 327-341, 2010.
82. Bian X.C., Tang J.H., Li Z.M., Lu Z.Y., and Lu A., Dependence of Flame-Retardant Properties on Density of Expandable Graphite Filled Rigid Polyurethane Foam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3347-3355, 2007.
83. Dufton P.W., *Fire Additives and Materials a Report of Developments in Technology and Markets for Polymers*, Rapra Technology, 1995.
84. Weber C., Jakob R., Schatzle J., Kiefer A., and Vogel M., *German Pat. 19956448*, 2001.
85. UL 94 Horizontal Burn (UL 94 HB) Test., Burn Test, UL 94 Vertical (UL 94 V) 85.
86. British Standards Institution, Horizontal Burning Characterization of Cellular Plastics when Subjected to a Small Flame, BS4735, 1974.
87. Pieliowski K., Kulesza K., and Pearce E.M., Flammability of Rigid Polyurethane Foams Blown with Pentane: Limiting Oxygen Index Data and Thermovision Characteristics, *J. Polym. Eng.*, **22**, 195-207, 2002.
88. Klein R. and Balbach G., *German Pat. 3 803030*, 1995.
89. Deutsches Institut for Normung, Characterization and Test Methods for Building Materials, Class B3, DIN 4102, Part 1, 1981.
90. Clubleby B.G., Dellar R.J., Buszard D.L., and Richardson N., Phosphonic Acid Salts as Flame Retardants for Polyurethanes and Polyisocyanurates, *US Pat. 4656200*, 1987.
91. Richardson N., Clubleby B.G., and Dellar R.J., Flame Retardants for Polyurethanes, *US Pat. 4666967*, 1987.
92. Mauric C. and Wolf R., Flameproofed Organic Materials, *US Pat. 4458045*, 1984.
93. Wilson B.N., Gordon I., and Hindersinn R.R., Phosphoramidates as Reactive Fire-Retardant Polymer Modifiers, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, 85-89, 1974.
94. Sivriev C. and Zabski L., Flame Retarded Rigid Polyurethane Foams by Chemical Modification with Phosphorus- and Nitrogen-containing Polyols, *Eur. Polym. J.*, **30**, 509-514, 1994.
95. Method of Test for Rate of Burning or Extent and Time of Burning of Cellular Plastics Using a Specimen Horizontal (Withdrawn), ASTM D1692-76.
96. Wang X.L., Yang K.K., and Wang Y.Z., Physical and Chemical Effects of Diethyl *N,N*-Diethanolaminomethylphosphate on Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 276-282, 2001.
97. Fritz R., Pretzsch R., and Guettes B., *Eur. Pat Applicat.*, 0908 464, 1998.
98. Lee F.T., Green J., and Gibiliasco R.D., Recent Development Using Phosph Containing Diol as a Recent Reactive Combustion Modifier for Rigid Polyurethane Foams Part III, *J. Fire Sci.*, **2**, 439-453, 1984.
99. Fretz E.R. and Green J., New Organophosphorus Flame Retardants for Epoxy Glass Laminates, *38th Annual Conference Preprint Reinforced Plastics/Composites Institute*, Society of the Plastics Industry, **6**, 55-63, 1983.
100. Sivrev C. and Zabaski L., Flame Retarded Rigid Polyurethane Foams by Chemical Modification with Phosphorus and Nitrogen Containing Polyols, *Eur. Polym. J.*, **30**, 509-514, 1994.
101. Green J., A Review of Phosphorus-containing Flame Retardants, *J. Fire Sci.*, **14**, 353-366, 1996.
102. Green J., Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression-A Review, *J. Fire Sci.*, **14**, 426-442, 1996.
103. Najafi-Mohajeri N., Jayakody C., and Nelson G.L., *Fire and Polymer Materials and Solutions for Hazard Prevention*, Nelson G.L. and Wilkie C.A. (Eds.), ACS Symposium Series 797, Washington DC, Chap. 7, 2001.
104. Walch P., *Fire and Cellular Polymer*, Buist J.M., Grayson S.J., and Woolley W.D. (Eds.), Elsevier Applied Science, 251-263, 1986.
105. Brzozowski Z.K., Kijenska D., and Zatorski W., New Achievements in Fire-safe Polyurethane Foams, *Desig. Monom. Polym.*, **5**, 183-193, 2002.
106. Feske E.F. and Brown W.R., *Proceeding of Polyurethanes EXPO 2002, API Conference*, Salt Lake City UT, USA, American Plastics Council, Washington, DC, 32-40, 1999.
107. Czuprynski B. and Paciorek J., The Effect of Tri(2-hydroxypropyl) Borate on the Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams, *Polimery*, **44**, 552-554, 1999.
108. Czuprynski B., Sadowska P., and Liszkowska J., Effect of Selected Boranes on Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams, *J. Polym. Eng.*, **22**, 59-74, 2002.
109. Czuprynski B., Sadowska P., and Liszkowska J., Modification of the Rigid Polyurethane-Polyisocyanate Foams, *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, **100**, 2020-2029, 2006.
110. Czuprynski B., Sadowska P., and Liszkowska J., Effect of Selected Boroorganic Compounds on Thermal and Heat Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 768-771, 2006.
111. Sadowska P.J. and Czuprynski B., New Compounds for Production of Polyurethane Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5918-5926, 2006.
112. Lee L.J., Zeng C., Cao X., Han X., Shen J., and Xu G., Polymer Nanocomposite Foams, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2344-2365, 2005.
113. Fereidoon-nia M., Barmar M., and Barikani M., Influence of a Reactive Organoclay on Polymerization and Properties of Polyurethane Nanocomposites, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **48**, 90-96 2009.
114. Saha M.C., Kabir Md.E., and Jeelani S., Enhancement in Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Foam Infused with Nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. A*, **479**, 213-222, 2008.
115. Cao X., Lee L.J., Widya Y., and Macosko C., Polyurethane/Clay Nanocomposite Foams: Processing, Structure and Properties, *Polymer*, **46**, 775-783, 2005.
116. Xu Z., Tang X., Gu A., and Fang Z., Novel Preparation and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam/Organoclay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 439-477, 2007.
117. Modesti M., Lorenzetti A., and Besco S., Influence of Nanofillers on Thermal Insulating Properties of Polyurethane Nanocomposite Foams, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1351-1358, 2007.
118. Modesti M., Lorenzetti A., Besco S., Hrelja D., Semenzato S., Bertani R., and Michelin R.A., Synergism between Flame Retardant and Modified Layered Silicate on Thermal Stability and Fire Behaviour of Polyurethane Nanocomposite Foams, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 2166-2171, 2008.
119. Zatorski W., Brzozowski Z.K., and Kolbrecki A., New Developments in Chemical Modification of Fire-safe Rigid Polyurethane Foams, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 2071-2076, 2008.