



نانوکامپوزیت‌های پلیمری ضدحریق برپایه‌ی آمونیوم پلی فسفات: تهیه، خصوصیات و کاربردها

حسن فتاحی، مهدی امانی، یونس موسائی اسکویی

پژوهشکده علوم و فناوری شمال غرب، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ارومیه

چکیده

یک ماده دیرسوز عمدتاً متشکل از دیرسوز کننده‌های آلی و معدنی است. اکثر سیستم‌های دیرسوز کننده مشکلاتی مانند مقاومت ضعیف نسبت به آب، سازگاری کمتر با زمینه پلیمری، سمی بودن، تخریب حرارتی ضعیف و نرم بودن دارند. این عیب‌ها ویژگی‌های دیرسوزی کامپوزیت‌های پلیمری را تحت تأثیر قرار می‌دهند. آمونیوم پلی فسفات یک نمک معدنی پلی فسفریک اسید و آمونیاک است که می‌تواند به دو صورت زنجیری و یا شاخه‌ای وجود داشته باشد. آمونیوم پلی فسفات به عنوان ماده دیرسوز کننده، مزایایی مانند محتوای بالای فسفر و نیتروژن، اثر همیاری فسفر-نیتروژن، بازده ضد حریق بالا، دمای تخریب بالا، حلالیت کمتر، قابلیت پراکنده شدن خوب و پایداری شیمیایی دارد. همچنین این ماده می‌تواند با رنگها و یا با مواد لاستیکی و پلاستیکی بدون تأثیر گذاشتن روی ویژگی‌های فیزیکی اصلی‌شان، اختلاط بسیار خوبی داشته باشد. از آنجایی که آمونیوم پلی فسفات عامل آب زدای بسیار قوی را توسط پلی فسفریک اسید تولید می‌کند، می‌تواند نقش بسیار مهمی را در دیرسوزی ایفا نماید. این عامل آب زدایی باعث می‌شود تا تشکیل پسماند کربن در سطح رزین پلیمری پیشرفت کرده و بیشتر شود. پسماند کربنی حاوی فسفر روی سطح را پوشش داده و مانع از نفوذ اکسیژن و گسترش گازهای قابل اشتعال می‌شود. در این مقاله‌ی مروری، پس از معرفی ساختار و ویژگی‌های آمونیوم پلی فسفات، نمونه‌هایی از نانوکامپوزیت‌های پلیمری ضدحریق مانند پلی پروپیلن، پلی اتیلن وینیل استات، پلی اورتان، پلی لاکتاید، نایلون ۶، پلی آکریلونیتریل - بوتادی-ان - استایرن و پلی وینیل الکل بر پایه آمونیوم پلی فسفات به همراه روشهای تهیه و کاربردها مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت پلیمری، آمونیوم پلی فسفات، ضدحریق، پسماند کربنی

fattahi@mut.ac.ir

۱- مقدمه

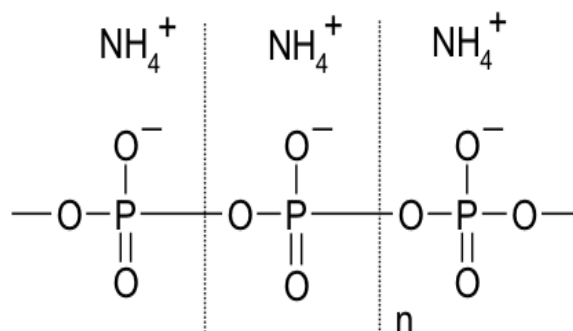
در کنار مزایای بسیار گسترده‌ای که پلیمرهای سنتزی در زندگی روزمره جامعه دارند، این مواد دارای یک ایراد اساسی هستند و آن خاصیت اشتعال‌پذیری بسیار بالای اغلب پلیمرهای سنتزی می‌باشد. یکی از راههای غلبه بر این مشکل، تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری ضدحریق می‌باشد. نانو کامپوزیت‌ها عموماً از دو فاز تشکیل شده‌اند که فاز اول پایه یا زمینه نانوکامپوزیت محسوب می‌شود و ممکن است از جنس پلیمر، فلز، سرامیک و یا خاک‌های معدنی باشد. فاز دوم نیز ذراتی در مقیاس نانومتری (۱-۱۰۰ nm) می‌باشند که بعنوان تقویت کننده به منظور اهداف خاصی از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی و خواص مغناطیسی در درون فاز اول (زمینه) توزیع می‌شوند [۱].

در بین نانوکامپوزیت‌ها، بیشترین توجه به نانوکامپوزیت‌های پایه‌ی پلیمری معطوف است. از دلایل گسترش وسیع نانوکامپوزیت‌های پلیمری، خواص بی‌نظیر مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آنهاست. نانوکامپوزیت‌های پلیمری عموماً دارای استحکام بالا، وزن کم، پایداری حرارتی بالا و مقاومت شیمیایی بالایی هستند. با افزودن درصد کمی از نانوذرات به یک پلیمر خالص، استحکام کششی و ظرفیت یانگ افزایش چشمگیری پیدا می‌کنند. در کنار این خصوصیات افزایش یافته، دیرسوزی هم می‌تواند مد نظر باشد که از وارد ساختن یک تقویت کننده در فاز زمینه‌ی

پلیمری حاصل شود. در این مقاله‌ی مروری، تأثیر دیرسوزکننده‌ی آمونیوم پلی فسفات در بسترهای پلیمری مختلف مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

۲- آمونیوم پلی فسفات (APP)؛ ساختار و ویژگی‌ها

فرمول شیمیایی آمونیوم پلی فسفات (APP) به صورت $[NH_4 PO_3]_n$ می‌باشد که نشانگر این است که هر مونومر شامل ریشه‌ی ارتوفسفاتی با یک اتم فسفر به همراه سه اکسیژن و یک بار منفی خنثی شده توسط یون آمونیوم است که در شکل ۱ ساختار آن نشان داده شده است. در ساختار شاخه‌ای، بعضی مونومرها آمونیوم خود را از دست داده و در عوض به سه مونومر دیگر متصل می‌گردند. خصوصیات آمونیوم پلی فسفات به تعداد مونومرهای موجود در هر رشته و نحوه اتصال آنها بستگی دارد. زنجیره‌های کوتاه‌تر حساسیت بیشتری به آب داشته و پایداری دمایی کمتری نسبت به زنجیره‌های بلندتر دارند، اما زنجیره‌های پلیمری کوتاه محلول‌تر می‌باشند. همچنین با توجه به درجه پلیمریزاسیون، آمونیوم فسفات می‌تواند به عنوان عامل کیلیت کننده برای نگهداری یونهای فلزی معین حل شده در حلال عمل کند. آمونیوم پلی فسفات به عنوان یک افزودنی غذایی، ماده امولوسیون کننده و یا به عنوان کود استفاده می‌شود.



شکل ۱. ساختار آمونیوم پلی فسفات [۲]

آمونیوم پلی فسفات همچنین به عنوان بازدارنده اشتعال در بسیاری از کاربردها مانند نقاشی‌ها و در انواع گوناگون پلیمر نیز استفاده می‌شود که در این میان مهمترین آن، پلی الفین‌ها و به ویژه پلی پروپیلن است که در آن آمونیوم پلی فسفات به عنوان بخشی از سیستم‌های آماس و متورم شده است.

در تجارت، آمونیوم پلی فسفات به عنوان بازدارنده احتراق در پلیمرهایی با زنجیره‌های بلند با یک تبلور ویژه استفاده می‌شود. آنها در ۲۴۰ درجه سانتیگراد شروع به تجزیه شدن و تولید آمونیاک و فسفریک اسید می‌کنند. فسفریک اسید به عنوان یک کاتالیست اسیدی در آب زدایی پلی الکلهای با پایه‌ی کربن مانند سلولز در چوب عمل می‌کند. فسفریک اسید با گروههای الکلی برای تشکیل گروههای ناپایدار گرمایی (استرهای فسفات) واکنش می‌دهد. استرها برای رهایی کربن دی اکسید و بازسازی کاتالیزور فسفریک اسید تجزیه می‌شوند. در فاز گازی، انتشار دی اکسید کربن غیر قابل اشتعال برای رقیق کردن اکسیژن هوا و اشتعال محصولات تجزیه‌ای مواد در حال سوختن کمک می‌کند. در حالت متراکم شده، زغال کربنی حاصله به محافظت پلیمر زمینه از حمله اکسیژن و گرمای تابشی کمک می‌کند.

بسته به درجه ی پلیمریزاسیون، دو خانواده ی اصلی در آمونیوم پلی فسفات وجود دارد: فاز کریستالی شماره یک و فاز کریستالی شماره دو.

آمونیوم پلی فسفات فاز یک، یک زنجیره ی کوتاه و مستقیم دارد (n کمتر از ۱۰۰)، که این حساس تر به آب بوده و ثبات گرمایی کمتری دارد، که در واقع در درجه ی بالای ۱۵۰ شروع به تجزیه شدن می‌کند.

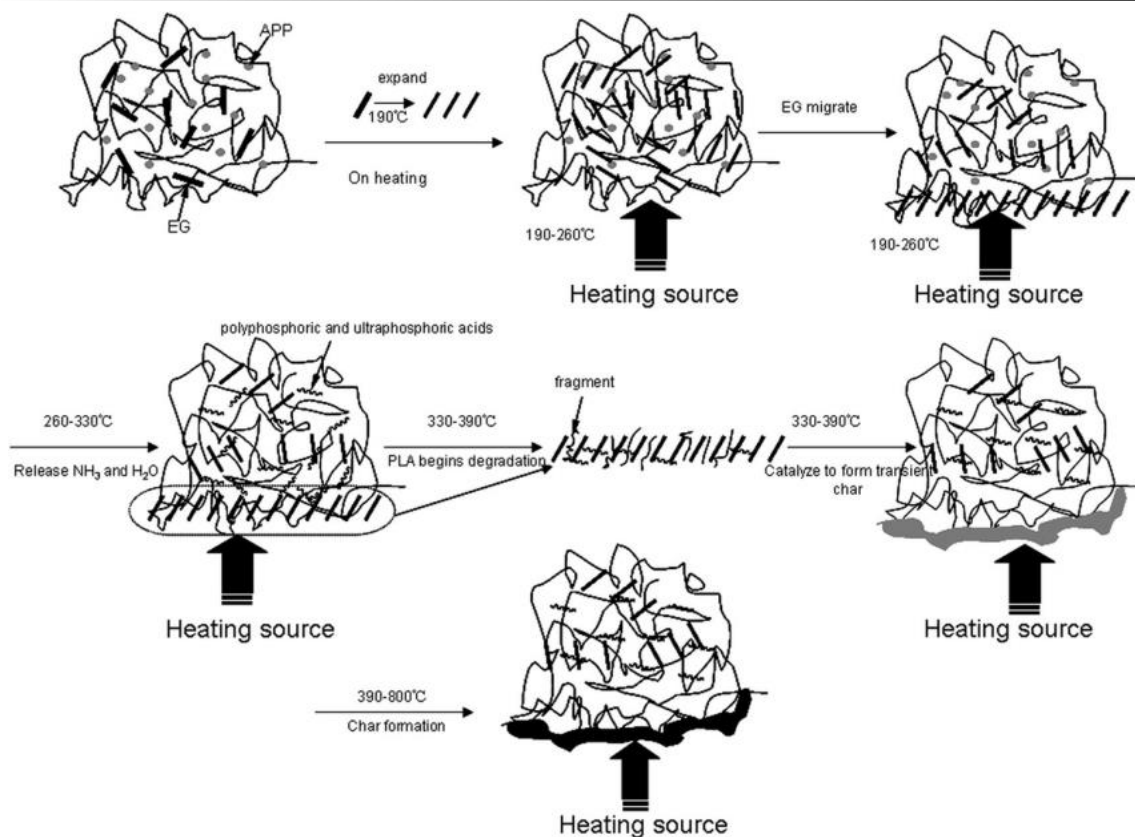
آمونیوم پلی فسفات فاز دو دارای درجه پلیمریزاسیون بالایی است (n بزرگتر از ۱۰۰۰) و در مرحله‌ی شاخه‌ای شدن اشباع می‌گردد و بازدارنده‌ی شعله‌ی غیر هالوژنه با کیفیت بالاست. آمونیوم پلی فسفات فاز ۲ ثبات گرمایی بالاتر (تخریب در دمایی حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد) و حلالیت آبی کمتری نسبت به نوع یک دارد [۲].

۳- مواردی از نانوکامپوزیتهای پلیمری ضدحریق بر پایه آمونیوم پلی فسفات
نانوکامپوزیت ضدحریق پلی لاکتیک اسید/ پلی آمونیوم فسفات (PLA/APP)

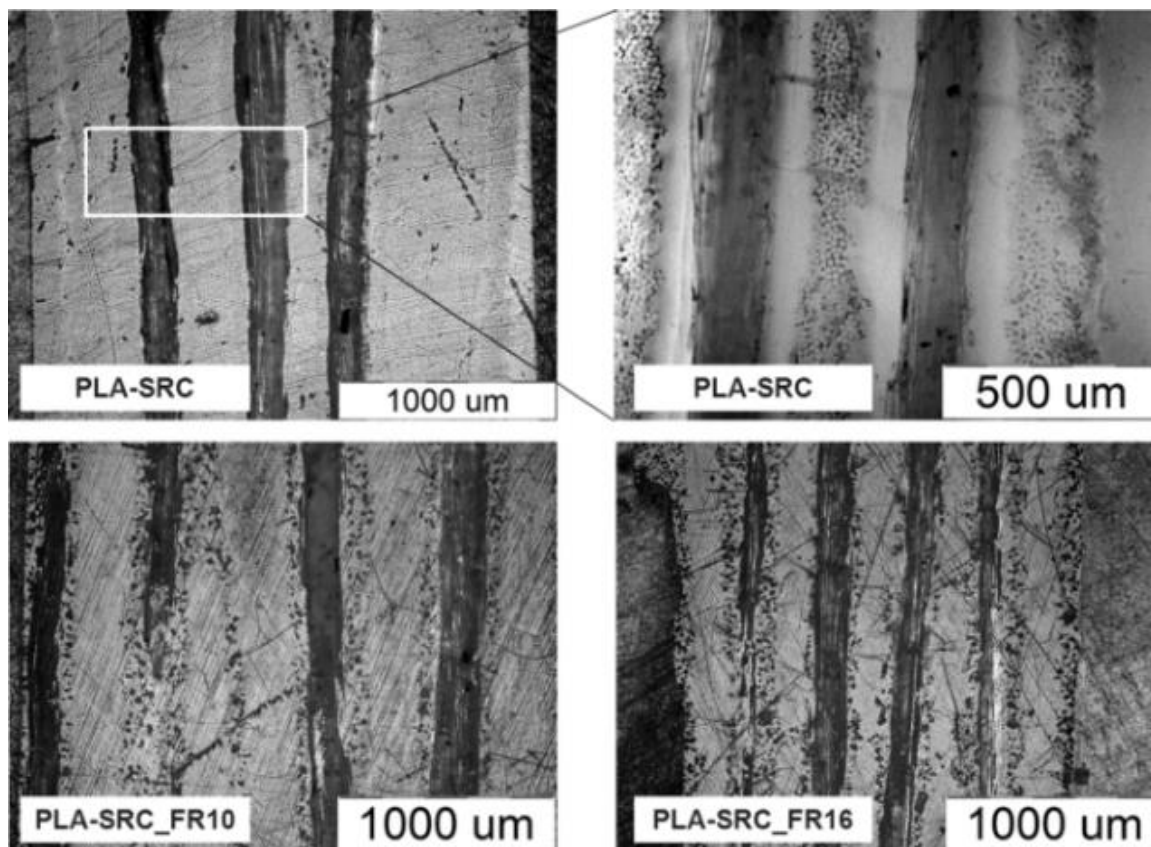
اولین مثال در مورد کاربرد آمونیوم پلی فسفات در زمینه‌ی دیرسوزی کامپوزیتها اثر همیاری بین گرافیت ورقه ورقه شده و آمونیوم پلی فسفات در مورد پلی لاکتیک اسید دیرسوز شده است. بازده مقاومت حرارتی پلی لاکتیک اسید (PLA) دیرسوز شده با آمونیوم پلی فسفات به تنهایی نسبتاً پایین می‌باشد. بنابراین ضروری است که یک افزودنی هم یار با بازده نسبتاً بالا انتخاب شود. ضمناً تعداد بسیاری از مطالعات پیشنهاد داده است که تلفیق APP و گرافیت ورقه ورقه شده (Expanded Graphite) (EG) می تواند اثر مقاومت حرارتی نسبتاً زیادی را مهیا نماید [۳-۵]. با این حال، مطالعات زیادی در مورد PLA و این اثر همیاری بین APP و EG گزارش نشده بود که بالاخره در این کار توسط Xuan Lee و همکارانش، APP و EG به درون PLA برای بهبود ویژگی‌های دیرسوزی و بازده وارد شد [۶].

همیاری بین APP و EG توسط مکانیزم دیرسوز کنندگی تحت منابع گرما توضیح داده می‌شود. آمونیوم پلی فسفات به عنوان یک منبع اسید، تجزیه شده و سپس لایه پیروفسفات یا پلی-فسفات را روی سطح زیرلایه برای محافظت مواد درونی شکل می‌دهد. درضمن، این محصولات تخریب زمینه را برای ایجاد ترکیبات چرخه‌ای پایدار حرارتی مانند پسماند ذغالی در دمای بالا کاتالیز می‌کند. کربن در EG با سولفوریک اسید واکنش می‌دهد و سپس گازها را به گرافیت ورقه ورقه شده و قسمت زغال حفره‌ای و پوسته نیمه گرم شده‌ی آن رها می‌کند تا از خروج گرما از مواد سوبسترا جلوگیری به عمل آورد [۶،۵]. شکل ۲ مکانیزم دیرسوزی PLA/APP/EG را نشان می‌دهد. ابتدا EG تخریب شده، ورقه ورقه می‌شود و سپس با جریان PLA/APP مهاجرت می‌نماید. سپس گرمای موجود به تخریب APP روی می‌آورد، که نتیجه‌اش تولید اسیدهای پلی فسفریک و الترافسفریک برای کاتالیز کردن PLA به تشکیل پسماند ذغالی است. در طی تخریب EG و APP، گازهای غیر قابل احتراق مثل H_2O ، CO_2 ، NH_3 ، SO_2 برای رقیق سازی سوخت‌های حاصل از محصولات و اجزاء تخریب، رها و آزاد سازی می‌شود. سپس محصولات حاصل از تخریب جریان پلیمری PLA/APP، مثل پلی فسفات چسبندگی بین ورقه-های گرافیت را فراهم می‌کند که منجر به تشکیل لایه‌های زغالی چگال و ضخیم و پیوسته می‌شوند. این لایه‌ها از تخریب بیشتر PLA، APP و EG ممانعت بعمل آورده و تبدیل به بخار شدن اسیدهای پلی فسفریک و اولترافسفریک را در دماهای بالا بسیار پایین می‌آورد.

در یک نمونه دیگر از کاربردهای APP بعنوان دیرسوز کننده در مورد پلی لاکتیک اسید، از تلفیق APP با MMT در نسبت وزنی ۱۰ به ۱ استفاده شده است [۷]. در این کار، فیلمهای پلی لاکتیک اسید شکل گرفته و دیرسوز کننده‌ها اضافه شده‌اند. در این کار پژوهشی، نانوکامپوزیتهای پلی لاکتیک اسید خود تقویت شده (self resistant poly lactic acid composites) (PLA-SRC) با دیرسوزکننده‌های مختلف تهیه شده است که با کدهای PLA-SRC_FR16 و PLA-SRC_FR10 مشخص شده‌اند. در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به برش مقطعی این نانوکامپوزیتها نشان داده شده است.



شکل ۲. مکانیزم دی‌رسوزی کامپوزیت PLA/APP/EG [۶]



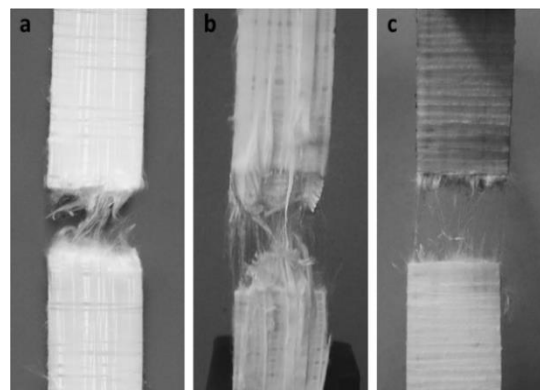
شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی نوری برشهای عرضی پولیش شده از PLA-SRC ها [۷].

تحت فشار) است. این فرآیند شامل سیم پیچ کردن رشته های تحت تنش با استفاده از یک سنبه غلطکی است [۸].
(ب) قالب زدن فشرده پی در پی

۴- نانوکامپوزیتهای بر پایه ی مخلوطهای پلی استر-کتان و سیستم ضد حریق کیتوسان/ سیلیکا / آمونیوم پلی فسفات HITOSAN/SILICA/APP

مخلوطهای پلی استر-کتان و سیستم ضد حریق کیتوسان/ سیلیکا/ آمونیوم پلی فسفات از طریق ترسیب و نشاندن لایه به لایه (LBL) به منظور افزایش پایداری گرمایی در هوا و ویژگیهای دیرسوزی مخلوطهای پلی استر-کتان تهیه شده است [۹]. بدین منظور، دو تا قسمت باردار شده ی مثبت، یعنی مولکولهای کیتوسان و نانوذرات سیلیکا، با APP باردار شده به صورت منفی کوپل شده است. جفت کیتوسان-APP یک سیستم شبه آماسه یا متورم شده را ارائه می دهد که در آن کیتوسان هم می تواند بعنوان منبع کربن و هم عامل کف کننده عمل نماید و این در حالی است که APP قادر است تا بصورت مستقیم و در جا فسفریک اسید را در دماهای بالا تولید نماید. پس بعنوان یک نتیجه، کیتوسان در حضور این منبع اسیدی آب زدایی شده و تولید بخار آب می کند و ضمناً تمایزش به تشکیل زغال افزوده می شود و بنابراین مقاومت پلیمر به احتراق را بسیار افزایش می دهد. از طرف دیگر، جفت سیلیکا-APP اثر مشترک بین فسفریک اسید (تولید شده توسط APP) و نانوذرات سیلیکا را به کار می گیرد. اولی (فسفریک اسید) می تواند کربونیزاسیون (تبدیل به زغال) پلیمر را باعث شود و دومی (نانوذرات سیلیکا) می تواند به عنوان مانع یا سد سطح فیزیکی (عایق حرارتی) باشد تا انتقال حرارت، سوخت و اکسیژن را بین شعله و پلیمر محدود نماید.

مشخصات مکانیکی هم که توسط تست کشش گرفته شده است، این نکته را می رساند که فایبرهای ایجاد شده توسط نمونه PLA-SRC_FR16 بسیار مقاوم هستند و تا حد کشیده شدن های بسیار توانسته است الیاف را در کنار یکدیگر نگه دارد که این ویژگی تأثیر همان عامل زغال شوندگی متورمی است که با پلیمر مخلوط شده و تشکیل چنین لایه ی فشرده ای کرده است و در شکل ۴ نیز نشان داده شده است.

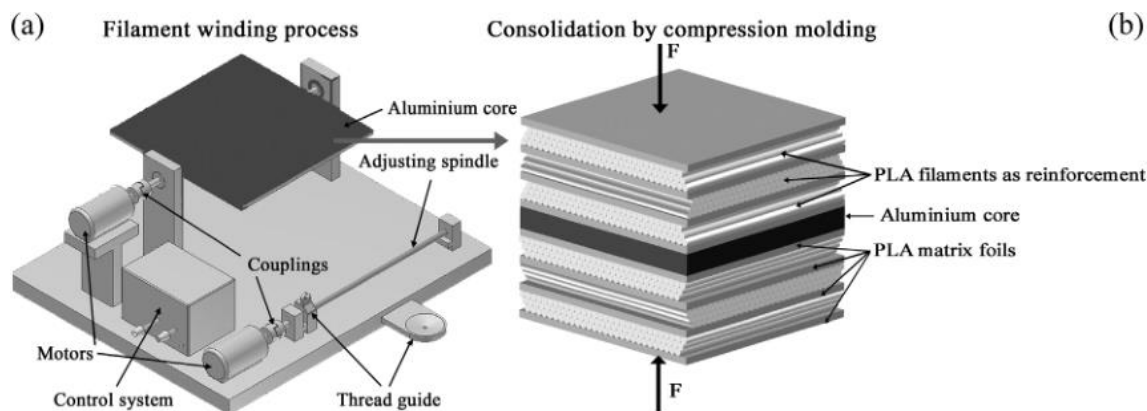


شکل ۴. تصاویر گرفته شده از کشیدگی نمونه ها [V]

a) PLA-SRC, (b) PLA-SRC_FR10 and (c) PLA-SRC_FR16

شکل ۵ ساختار لایه های ایجاد شده ی پلی لاکتیک اسید و نحوه تهیه کامپوزیتهای PLA-SRC می باشد که توسط دو روش زیر ساخته شده اند:

(الف) فرآیند رشته سیم پیچ (رشته سیم پیچ به طور عمده یک تکنیک ساخت برای تولید ساختارهای با انتهای باز (سیلندر) و یا بسته (لوله ها یا مخازن



شکل ۵. ساختار لایه های ایجاد شده ی پلی لاکتیک اسید و نحوه تهیه کامپوزیتهای PLA-SRC [V]

تجهیزات پزشکی به دلیل خصوصیات فیزیکی و مکانیکی خوب و فرآیندپذیری بهترشان بخاطر مقاوم بودن به مواد شیمیایی مختلف کاربرد وسیعی دارند [۱۰، ۱۱]. کوپلیمرهای EVA با یک سرعت نسبتاً بالا، نشر-دود نسبتاً زیاد و بدون بر جا گذاشتن پسماند زغالی می سوزد که کاربرد آنها را محدود می سازد [۱۱-۱۳]. برای حل این مشکل، یکی از راهها، وارد ساختن مواد دیرسوزکننده به

۵- نانوکامپوزیتهای ضد حریق پلی اتیلن وینیل استات / آمونیوم پلی فسفات (PEVA/APP)

کوپلیمرهای اتیلن وینیل استات (EVA)، بسته به مقدار وینیل استات می توانند به عنوان ترموپلاستیک یا الاستومر استفاده شوند. EVA های با مقادیر متفاوت از وینیل استات بصورت گسترده در بسیاری از زمینه ها مانند مواد عایق، چسب های گرماذوب و

خصوصیات دیرسوزی دارند. برای بررسی نتایج حاصل از دیرسوزی، نانوساختارهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است و اینکه کدام نانوساختار تأثیر زیادی در دیرسوزی داشته و دلیلش چه بوده است، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سل‌های پلی اورتانی تهیه شده است. همانطور که در شکل ۶ مشخص است، اندازه‌ی سل‌های تشکیل شده متفاوت می‌باشند. ورود نانوذرات به ساختار پلی اورتان باعث شده است که اندازه‌ی سل‌ها تا حدی کوچکتر شوند ولی این کوچکتر شدن در مورد مونت موریلونیت نسبت به ژئولیت و روی اکسید بیشتر اتفاق افتاده است. دلیل این موضوع شاید این باشد که لایه‌های مونت موریلونیت (MMT) می‌توانند به طور موثر ویسکوزیته‌ی مواد را افزایش دهند و ساختار فشرده‌ای را شکل دهند. در میان این سه تا نانوساختار ذکر شده، ژئولیت نیمه متخلخل می‌تواند پیک نرخ گرمای آزاد شده (PHRR) پلی اورتانها را با APP و DMMP کاهش دهد که دلیلش به مساحت سطح بسیار بالای ژئولیت متخلخل نسبت داده می‌شود.

۷- نانوکامپوزیتهای ضد حریق پلی آمید ۶ / آکریلونیتریل بوتادین استایرن / آمونیوم پلی فسفات (PA-6/ABS/APP)

ترکیبات نایلون (PA-6) و آکریلونیتریل- بوتادی ان- استایرن (ABS) دارای کاربردهای تجاری مختلفی بوده و پتانسیل دست یابی به موادی با قابلیت‌های بالا را دارند. اشتعال زایی ABS/PA6 برنامه‌های کاربردی گسترده این کوپلیمر با ارزش را در رشته های متنوع محدود کرده است. بنابراین، از همکاری خاک رس و APP به عنوان عامل دیرسوزی و تقویت مقاومت در برابر آتش ABS/PA6 استفاده شده است [۲۵]. پراکندگی خودبخود خاک رس در مخلوط ABS/PA6 برای کنترل خاک رس در یکی از فازها مورد استفاده قرار گرفت. روشی که در آن پلی (استایرن - مالنیک انیدرید) که سازگار با ABS و PA6 است، در ابتدا با خاک رس واکنش داده و سپس با ABS/PA6 مخلوط می‌شود که این عمل ورود خاک رس را در سطح مشترک کنترل می‌نماید.

زغال آماسه که از تجزیه APP و واکنش بین APP و PA6 طی یک احتراق به دست آمده است، می‌تواند توسط ورقه‌های خاک رس و به منظور حفاظت لایه در مقابل گرما و اکسیژن تقویت شود و خروج مواد فرار اشتغال پذیر تولید شده طی تخریب پلیمر را کاهش دهد.

تشکیل یک ساختار شبکه‌ای می‌تواند مولکولهای اشتعال پذیر را مخفی کرده و نفوذ اکسیژن را محدود نماید و در پی آن تقویت دیرسوزی مواد در برابر شعله انجام پذیرد. برای ترکیبات با فاز PA6 پراکنده و متمرکز خاک رس و APP در فاز PA6، زمانی که نمونه‌ها شروع به سوختن می‌کنند، تخریب حرارتی APP و واکنش بین APP و PA6، APP و خاک رس شروع به تشکیل مواد اشتغال پذیر قبل از تخریب حرارتی ABS و PA6 می‌شود که توسط آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) تأیید شده است. تجمع زیاد ورقه‌های خاک رس در فاز PA6 می‌تواند یک ساختار شبکه‌ای ایجاد کرده و در نهایت باعث افزایش چسبناکی فاز PA6 شود و در نتیجه تورم فاز PA6 مهار شود. علاوه بر آن، ورقه‌های

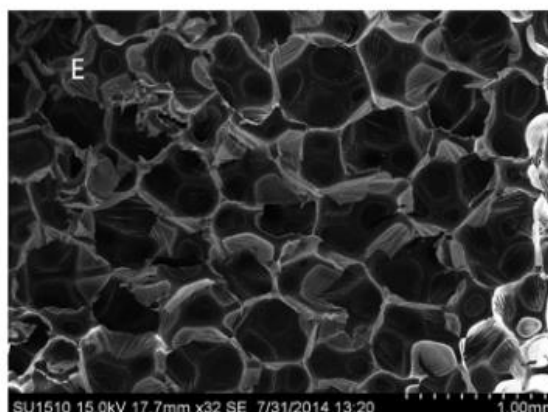
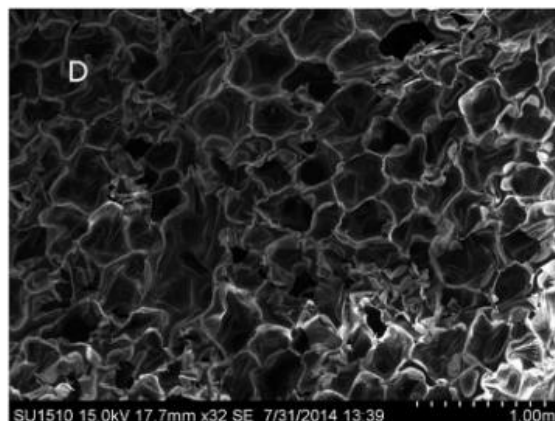
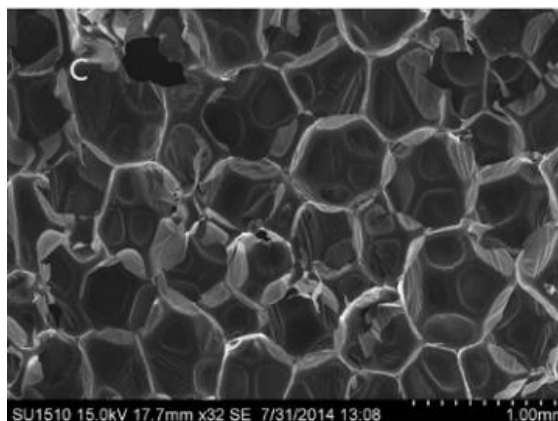
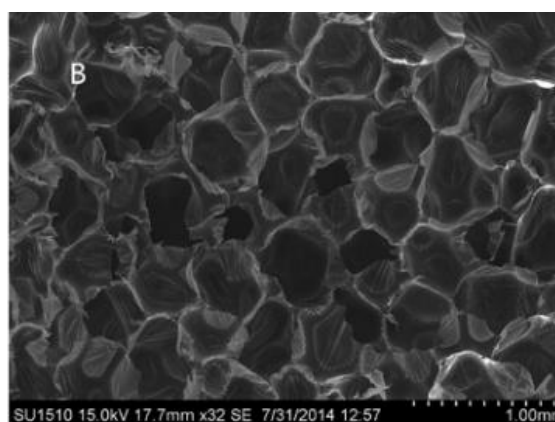
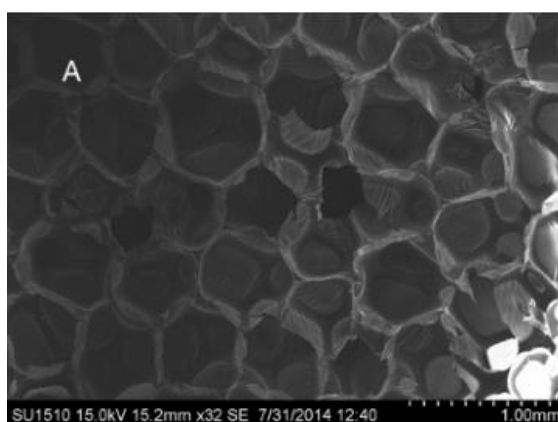
درون مواد کامپوزیتی EVA می‌باشد [۱۴-۱۶]. تلاشهای بسیار زیادی برای بدست آوردن دیرسوزکننده‌های ایمن و دوستدار محیط زیست انجام گرفته است و هر دوی هیدروکسیدهای فلزی و دیرسوزکننده‌های متورم (IFR) بخاطر اینکه عاری از هالوژن می‌باشند گزینه‌های خوبی هستند. هیدروکسیدهای فلزی ویژگیهای مکانیکی EVA را به این دلیل که سازگاری ضعیفی با آن دارد و نیاز به استفاده‌ی بیشتر از این هیدروکسیدها در ساختار می‌باشد تقلیل می‌دهند [۱۳-۱۵]. معمولاً، IFR های قدیمی‌تر متشکل از سه جزء می‌باشند: آمونیوم پلی فسفات (APP)، پنتااریتیتول (PER) و ملامین (MEL) که بصورت گسترده مطالعه شده‌اند [۱۶] و خصوصیات دیرسوزی بسیار عالی نشان داده و توانایی بالایی در تشکیل پسماند زغالی دارند. در سالهای اخیر، مشتقات تری آزین که بعنوان عوامل زغال کنندگی موثر در IFR ها بررسی شده‌اند استفاده شده است. بخاطر حضور نیترژن سه تایی در حلقه‌های تری آزین، توانایی زغال کنندگی عالی در مشتقات تری آزین یافت شده است [۱۷]. در یک کار پژوهشی، عامل زغال کنندگی موثر طراحی و سنتز شده است که یک مشتق تری آزین الیگومریک (CNCA-DA) محتوی آنیلین، حلقه‌های تری آزین و گروههای اتیلن دی آمین می‌باشد که انتظار می‌رود پایداری حرارتی بسیار خوب و توانایی تشکیل زغال را بخاطر حلقه‌های سخت بنزن و تری آزین داشته باشد [۱۸].

۶- نانوکامپوزیتهای ضد حریق پلی اورتان / آمونیوم پلی فسفات (PU/APP)

پلی اورتان به صورت گسترده در بسیاری از زمینه‌ها کاربرد دارد که در آن فوم پلی اورتانی سفت و سخت (PRUF) یک نوع از ماده‌ی عایق ساختمانی عالی با ویژگیهای مکانیکی مطلوب است [۱۹]. با این حال، کاربرد PRUF بخاطر ویژگیهای اشتعال پذیری اش محدود شده است. گزارش شده است که تخریب پیوند اوره‌تان PRUF در ۲۰۰-۲۵۰ درجه سانتی گراد شروع می‌شود [۲۰-۲۲]. به منظور دستیابی به دیرسوزی، نکته مهم این است که محصول قابل اشتعال مانند انواع گازهای قابل سوختن کاهش یابد و نیز نرخ آزادسازی گازهای قابل اشتعال کم شود. دیر سوز کننده‌های فسفری می‌توانند نقش بسیار مهمی در فاز متراکم و یا فاز گازی داشته باشند. در میان دیرسوزکننده‌های فسفری، APP اثر بسیار مهمی در فاز متراکم شده دارد و می‌تواند محصولات اجزاء قابل اشتعال را کاهش داده و به تشکیل دادن لایه‌ای از زغال محافظ کمک نماید [۲۳]. از سایر دیرسوزکننده‌های فسفاتی می‌توان دی متیل متیل فسفونات (DMMP) را ذکر کرد که در فاز گازی بیشتر تأثیر داشته و مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مطالعه‌ای که توسط Wang و همکارانش [۲۴] در این زمینه صورت گرفته، اثر دیرسوزی ساختارهای نانویی روی اکسید، ژئولیت و مونت موریلونیت را به همراه آمونیوم پلی فسفات و دی متیل متیل فسفونات مورد بررسی قرار گرفته است. این نانوساختارها عملکردهای سوختن متفاوتی را نسبت به همدیگر نشان دادند و در کل، این نتیجه حاصل شد که هر کدام از سیستمها به نحوی توانستند نانوکامپوزیتهایی را تولید نمایند که

در ترکیباتی با فاز PA6 و خاک رس که فاز PA6 در ورقه‌های خاک رس بصورت پراکنده و جدا از هم قرار گرفته، در قسمت تحتانی، لایه‌ی متورم شده باعث ایجاد منافذ کوچک و ترک‌هایی بر روی سطح پسماندهای زغال شده و از گسترش آن ممانعت می‌کند که این باعث زوال خواص دی‌رسوزی در برابر شعله می‌شود. در ترکیباتی با فاز PA6 پیوسته، وارد کردن خاک رس به ترکیب باعث پیشرفت قابل توجه دی‌رسوزی می‌شود. تجمع ورقه‌های خاک رس در سطح زغال آماسه و شبکه ایجاد شده توسط خاک رس در فاز PA6 پیوسته نقش مهمی را در تقویت خواص دی‌رسوزی ایفا می‌کند.

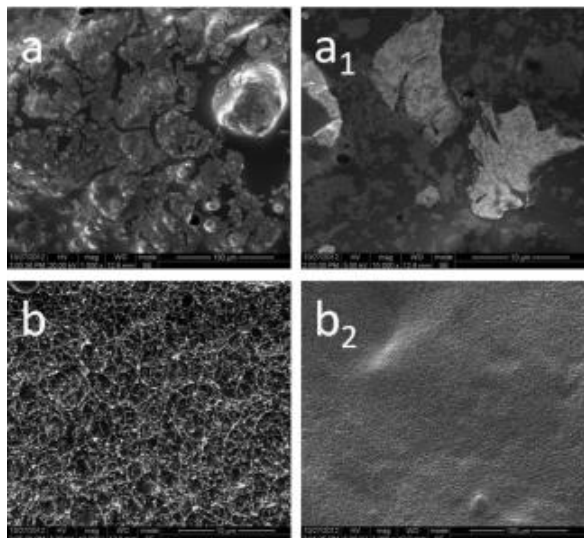
خاک رس زیر زغال آماسه آنقدر متراکم می‌شوند که از گسترش آن ممانعت می‌گردد. در ترکیباتی با فاز PA6 پیوسته در ورقه‌های خاک رس موجود در سطح زغال آماسه، فاز PA6 پیوسته می‌تواند کیفیت آن را افزایش داده و در نتیجه باعث تشکیل لایه‌ی دی‌رسوز ممتد و فشرده شود. به علاوه، شبکه تشکیل شده از خاک رس در فاز PA6 پیوسته باعث ممانعت تخریب زنجیره مولکولی و نفوذ اکسیژن و در پی آن تقویت دی‌رسوزی در برابر شعله می‌شود. بنابراین اثر همیاری بین خاک رس و APP در ترکیباتی با فاز پیوسته از PA6 مشاهده می‌شود.



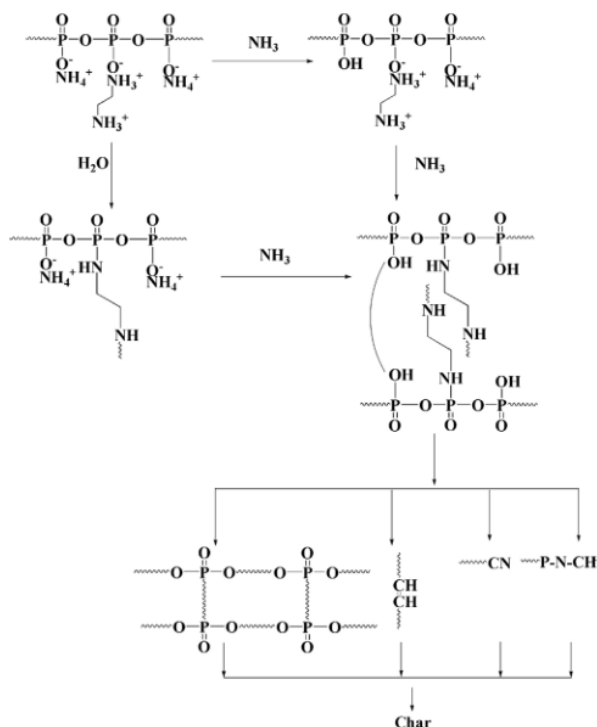
شکل ۶. ساختار سل‌های سیستم‌های پلی اورتانی با دی‌رسوزکننده‌های متفاوت [۲۴]:

(A: PU; B: DMMP/APP/PU; C: ZnO/DMMP/APP/PU; D: MMT/DMMP/APP/PU; E: Zeolite/DMMP/APP/PU)

غیر قابل نفوذ شده و از گسترش حریق جلوگیری بعمل آورده شود.



شکل ۷. تصاویر SEM PP/MAPP و PP/APP (a _ 1000, a1 _ 10,000) و (b _ 1000, b1 _ 10000) بعد از سوختن [۳۵].



شکل ۸. مکانیزم زغال شوندگی در طی احتراق MAPP [۳۵].

۱۰- منابع

1. Erik T., Chunyu L. and Tsu-Wei Ch., Nanocomposites in context, Comp. Sci. Techn., 65, 491-516, 2005.
2. <http://www.sinoharvest.com/products/Ammonium-Polyphosphate.shtml>

۸- نانوکامپوزیت ضد حریق پلی پروپیلن / آمونیوم پلی فسفات (PP/APP)

پلی پروپیلن (PP) عمدتاً به خاطر خواص بی نظیرش در بسیاری از زمینه‌ها، مانند عایق‌های الکتریکی، مقاومت در برابر خوردگی شیمیایی، ماشین‌کاری و ... استفاده می‌شود [۲۶-۲۹]. اشتعال‌پذیری PP برنامه‌های کاربردی آن را در زمینه‌های مربوط به دیرسوزی نظیر استفاده در روکش سیم‌های برق و لوازم ساخته شده برای استفاده‌های ساختمانی و اداری محدود می‌کند [۳۰، ۳۱]. برای گسترش کاربردهای پلی پروپیلن، کارهای زیادی در ارتباط با تقویت دیرسوزی انجام گرفته است [۳۲، ۳۳] که در آن به عنوان یکی از عوامل مهم در تخریب کمتر خواص زمینه پلیمری، زیست تخریب پذیری، ایجاد کننده دود کمتر و ... شناخته می‌شود [۳۴].

در شکل ۷ تصاویر SEM کامپوزیت‌های PP/APP و کامپوزیت‌های آمونیوم پلی فسفات اصلاح شده (MAPP) / پلی پروپیلن نشان داده شده است [۳۵]. کامپوزیت PP/MAPP قسمت لایه‌ی زغالی پیوسته‌ی بیشتری را بعد از سوختن در مقایسه با PP/APP بر جای می‌گذارد و لایه‌ی زغالی تشکیل شده توانسته است بطور موثر یک سد بین کامپوزیت PP/MAPP و آتش فراهم نماید که در نتیجه از مواد موجود در لایه‌ی زیرین محافظت می‌نماید. طبق نتایج آزمون TG - FTIR مکانیسم دیرسوزی شعله هم می‌تواند بصورت زیر خلاصه شود: مرحله‌ی آغازین با رها سازی NH_3 و H_2O شروع می‌شود. طی فرآیند احتراق، ساختار P-N-C شکل می‌گیرد و بنابراین پسماند زغالی با ثبات‌تری ایجاد می‌شود. در این مرحله، لایه زغال آماسه شروع به شکل گیری می‌کند. سپس با افزایش دما، قسمتی از ساختارهای P-N-C تحت تأثیر کاتالیتیکی P-OH همراه با رهاسازی H_2O و NH_3 تجزیه می‌شوند که این به نوبه خود منجر به تشکیل آماسه لایه زغال محکم و متراکم می‌شود. در نهایت، بهترین عملکرد دیرسوزی آمونیوم پلی فسفات اصلاح شده (MAPP) به دست می‌آید. محتمل ترین مکانیزم، برای عملکرد دیرسوزی MAPP در شکل ۸ نشان داده شده است که طی آن آمونیوم پلی فسفات هم با آب و هم با آمونیاک تولید شده در محیط واکنش می‌دهد. وقتی سیستم در معرض حرارت قرار می‌گیرد، زغال تشکیل شده در حین سوختن سبب شبکه‌ای شدن ساختار APP شده و بنابراین یک لایه متورم محافظ حریق ایجاد می‌نماید و باعث دیرسوزی می‌شود. بنابراین، سیستم‌های PP/MAPP دیرسوزی آتش موثرتری را نسبت به سیستم‌های PP/APP نشان می‌دهند.

۹- نتیجه گیری

آمونیوم پلی فسفات بعنوان یک دیرسوزکننده بسیار موثر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده یا به تنهایی و یا با استفاده از عوامل اصلاح کننده متعدد می‌تواند در بستر پلیمرها قرار گرفته و باعث دیرسوزی پلیمرهای مختلفی از جمله پلی پروپیلن، پلی آمید، پلی اورتان، پلی اتیلن وینیل استات و پلی لاکتیک اسید شود. آمونیوم پلی فسفات معمولاً با ایجاد یک لایه‌ی زغالی دیرسوز در سطح باعث می‌شود سطح، نسبت به ورود اکسیژن



3. Wang J.S., Wang D.Y., Liu Y., Ge X.G., and Wang YZ., Polyamide-enhanced flame retardancy of ammonium polyphosphate on epoxy resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 2644-2653, 2008.
4. Qu B.J. and Xie R.C., Intumescent char structures and flame-retardant mechanism of expandable graphite-based halogen-free flame-retardant linear low density polyethylene blends, *Polym. Int.*, 52(9), 1415-1422, 2003.
5. Han Z., Dong L., Li Y., and Zhao H., A comparative study on the synergistic effect of expandable graphite with APP and IFR in polyethylene, *J. Fire. Sci.*, 25, 79-91, 2007.
6. Hongfang Z., Qiliang Z., Juan L., Kang T., Lixin X., and Qing Y., Synergistic effect between expandable graphite and ammonium polyphosphate on flame retarded polylactide, *Polym. Degrad. Stab.*, 96, 183-189, 2011.
7. Feng J., Su S., and Zhu J., An intumescent flame retardant system using b-cyclodextrin as a carbon source in polylactic acid (PLA), *Polym. Adv. Technol.*, 22, 1115-1122, 2011.
8. http://en.wikipedia.org/wiki/Filament_winding.
9. Federico C., Jenny A., and Giulio M., Layer by Layer ammonium polyphosphate-based coatings for flame retardancy of polyester-cotton blends, *Carb. Polym.*, 88, 1460-1469, 2012.
10. Wu X.F., Wang L.C., Wu C., Yu J.H., Xie L.Y., Wang G.L., and Jiang P.K., Influence of char residues on flammability of EVA/EG, EVA/NG and EVA/GO composites, *Polym. Degrad. Stab.*, 97(1), 54-63, 2011.
11. Jiao C.M. and Chen X.L., Influence of Fumed Silica on the Flame-Retardant Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Aluminum Hydroxide Composites., *J. App. Polym. Sci.*, 120, 1285-1289, 2011.
12. Fu M. and Qu B., Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends, *Polym. Degrad. Stab.*, 85, 633-639, 2004.
13. Shi YR. Kashiwagi T. Walters RN. Gilman JW. Lyon RE. and Sogah DY., Ethylene vinyl acetate/layered silicate nanocomposites prepared by a surfactant-free method: Enhanced flame retardant and mechanical properties, *Polym.*, 50, 3478-3487, 2009.
14. Zhang Y., Hu Y., Song L., Wu J., and Fang S.L., Influence of Fe-MMT on the fire retarding behavior and mechanical property of (ethylene-vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide) composite, *Polym. Adv. Technol.*, 19, 960-966, 2008.
15. Cardenas M.A., Garcia D.L., Gobernado M.I., Merino J.C., and Pastor J.M., Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites - Effect of particle size and surface treatment of ATH filler, *Polym. Degrad. Stab.*, 93, 2032-2037, 2008.
16. Riva A, Camino G. Fomperie L. and Amigouet P., Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions, *Polym. Degrad. Stab.*, 82, 341-346, 2003.
17. Feng C.M., Zhang Y., Liu S.W., Chi Z.G., and Xu J.R., Synthesis of novel triazine charring agent and its effect in intumescent flame retardant polypropylene, *J. App. Polym. Sci.*, 123, 3208-3216, 2012.
18. Caimin F., Liang M., Wenjing H., and Jianguang L., Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant EVA composite with efficient charring agent, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 113, 266-273, 2015.
19. Demharter A., Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and -196°C, *Cryog.*, 38, 113-117, 1998.
20. Bilbao R., Mastral J.F., Ceamanos J., and Aldea M.E., Kinetics of the thermal decomposition of polyurethane foams in nitrogen and air atmospheres, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 37, 69-82, 1996.
21. Hobbs M.L., Erickson K.L., and Chu T.Y., Modeling decomposition of unconfined rigid polyurethane foam, *Polym. Degrad. Stab.*, 69, 47-66, 2000.
22. Jiao L., Xiao H., Wang Q., and Sun J., Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS, *Polym. Degrad. Stab.*, 98, 2687-2696, 2013.
23. Montaudo G., Puglisi C., Scamporrino E., and Vitalini D., Mechanism of thermal degradation of polyurethanes. Effect of ammonium polyphosphate, *Macromol.*, 17, 1605-1614, 1984.
24. Wei X., Guojian W., and Xiaorui Z., Research on highly flame-retardant rigid PU foams by combination of nanostructured additives and phosphorus flame retardants, *Polym. Degrad. Stab.*, 111, 142-150, 2015.
25. Lu Ch., Liu L., Chen N., Wang X., Yang D., Huang X-H., and Yao D-H., Influence of clay dispersion on flame retardancy of ABS/PA6/APP blends. *Polym. Degrad. Stab.*, 114, 16-29, 2015.
26. Gao S.L., Li B., Bai P., and Zhang S.Q., Effect of polysiloxane and silane-modified SiO₂ on a novel intumescent flame retardant polypropylene system, *Polym. Adv. Technol.*, 22, 2609-2616, 2011.



27. Chiu S.H. and Wang W.K., Dynamic flame retardancy of polypropylene filled with ammonium polyphosphate, pentaerythritol and melamine additives, *Polymer*, 39, 1951-1955, 1998.
28. Chen X.L., and Jiao C.M., Synergistic effects of hydroxy silicone oil on intumescent flame retardant polypropylene system, *Fir. Saf. J.*, 44, 1010-1014, 2009.
29. Lei Z.Q., Cao Y.M. Xie F., and Ren H., Study on surface modification and flame retardants properties of ammonium polyphosphate for polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 124, 781-788, 2012.
30. Cao K., Wu S.L., Qiu S.L., Li Y., and Yao Z., Synthesis of N-alkoxy hindered amine containing silane as a multifunctional flame retardant synergist and its application in intumescent flame retardant polypropylene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 309-317, 2012.
31. Peng H.Q., Zhou Q., Wang D.Y., Chen L., and Wang Y.Z., A novel charring agent containing caged bicyclic phosphate and its application in intumescent flame retardant polypropylene systems, *J. Ind. Eng. Chem.*, 14, 589-595, 2008.
32. Li B. and Xu MJ., Effect of a novel charringfoaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 1380-1386, 2006.
33. Camino G., Grassie N. and McNeill I., Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of poly (methyl methacrylate), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 16, 95-106, 1978.
34. Han Z.D., Study on the thermal degradation of mixtures of ammonium polyphosphate and a novel caged bicyclic phosphate and their flame retardant effect in polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, 97, 632-637, 2012.
35. Zhu-Bao Sh., Cong D., Yi T., Ming-Jun Ch., Li Ch., and Zhong W., Flame retardation of polypropylene via a novel intumescent flame retardant: Ethylenediamine-modified ammonium polyphosphate, *Polym. Degrad. Stab.*, 106, 88-96, 2014.