



پلیمرهای دیرسوز

الهه اسماعیلی

دانشگاه صنعتی شریف، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

چکیده

مواد پلیمری به دلیل مزایای بسیاری مثل وزن کم و سادگی فرایند ساخت، استفاده‌ی گسترده‌ای در زندگی روزمره‌ی بشر دارند؛ ولی یکی از معایب پلیمرهای سنتزی اشتعال‌پذیری بالای آنهاست که همراه با تولید گازهای سمی و خوردنده و دوده صورت می‌گیرد. پلیمرها در فرایند ساخت مواد نانویی مثل فیبرها و پوشش‌ها نیز به کار می‌روند که فرایند اشتعال‌پذیری در این مواد شدیدتر است.

در این پژوهش، اصول تئوری احتراق پلیمرها، تست‌های مورد استفاده برای تشخیص خصوصیات آتشگیری آنها، انواع عوامل دیرسوز، خصوصیات و مکانیسم عملکرد آنها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری و به عبارت دیگر ماتریس پلیمری پر شده با مواد نانوساختار مورد بررسی قرار می‌گیرد. نانوکامپوزیت‌های پلیمری دسته‌ی جدیدی از مواد دیرسوز هستند که توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. مقادیر بسیار کمی از نانومواد دیرسوز (معمولاً $< 5 \text{ wt}\%$) می‌توانند به‌طور قابل توجهی میزان رهایش گرما (HRR) و نشر دود در هنگام احتراق پلیمر را کاهش دهند. همچنین برخلاف عوامل دیرسوز سنتی که خواص مکانیکی ماده را تنزل می‌دهند؛ اضافه کردن نانومواد دیرسوز، خواص مکانیکی پلیمر را بهبود می‌بخشد.

واژه‌های کلیدی: اشتعال‌پذیری، احتراق پلیمر، عوامل دیرسوز، نانومواد

E_Esmaeili@mehr.sharif.ir

۱- مقدمه

یکی از معایب پلیمرهای سنتزی اشتعال‌پذیری بالای آنهاست که همراه با تولید گازهای سمی و خوردنده و دوده صورت می‌گیرد. میزان صدمات ناشی از آتش‌سوزی وابسته به مواردی مانند قابلیت آفرینش ماده، سهولت اطفاء حریق، اشتعال‌پذیری محصولات فرار تولید شده، مقدار گرمای آزاد شده، سرعت انتشار گرما، سمیت دود و ... می‌باشد. تلفات ناشی از آتش‌سوزی در نتیجه‌ی جو مهلک آتش‌سوزی صورت می‌گیرد که در آن غلظت مونوکسیدکربن به 7500 ppm رسیده که منجر به ازدست‌دادن هوشیاری فرد در ۴ دقیقه می‌شود. همچنین مواد دیگری مانند $5-75 \text{ ppm}$ هیدروژن‌سیانید، مواد سوزش‌آوری همچون کلرید هیدروژن به مقدار $1-280 \text{ ppm}$ و اکرولین به مقدار $0.3-15 \text{ ppm}$ نیز یافت می‌شود [۱]. شواهدی وجود دارد که نشان می‌دهد در معرض اتمسفر آتش‌سوزی اثرات بلندمدتی ظاهر می‌شود که به‌طور کامل شناخته شده نیست. بنابراین بهبود رفتار دیرسوزی پلیمرها، چالشی مهم برای گسترش کاربردهای آنهاست.

در سال ۱۹۹۸، مؤسسه ملی استاندارد و فناوری (NIST) آزمایشات حریق خانگی را برای بررسی اثر مواد دیرسوز انجام داد. نتایج نشان داد که با استفاده از مواد دیرسوز، به دلیل کاهش در مقدار مواد سوختی، زمان فرار ۱۵ برابر، 75% کاهش انتشار گرما، دود کمتر و غلظت کمتری از گازهای سمی حاصل می‌شود [۲].

الزام رعایت نکات ایمنی ایجاب می‌کند که عکس‌العمل و مقاومت پلیمرها در برابر شعله بررسی شود. در حالیکه کاربرد

بعضی از افزودنی‌های دیرسوز مثل افزودنی‌های هالوژن‌دار به علت اثرات مضرشان روی محیط زیست محدود شده است، چالش مهم در این زمینه، توسعه‌ی سیستم‌های دیرسوز مؤثر و دوستدار محیط زیست برای مواد پلیمری است.

۲- احتراق پلیمر

پلیمرها اساساً از کربن و هیدروژن ساخته شده‌اند، بنابراین بسیار اشتعال‌پذیر می‌باشند. در واکنش سوختن دو عامل درگیر می‌باشد:

- ✓ یک یا چند ماده قابل احتراق یا عامل کاهنده
- ✓ ماده احتراقی یا عامل اکسنده که عموماً اکسیژن هوا می‌باشد.

در این فرآیند به‌وسیله یک منبع گرمایی، دمای پلیمر تا حدی که باعث شکستن پیوندهای پلیمری شود، بالا می‌رود. تکه‌های پلیمری فرار وارد هوا شده و مخلوط گازی قابل سوختن به نام سوخت را تولید می‌کند. در دمای خودآفرینش (دمایی که انرژی اکتیواسیون واکنش احتراق حاصل می‌شود)، سوخت با اکسیژن ترکیب شده و گرما آزاد می‌شود. مقداری از گرمای حاصل به سطح پلیمر انتقال یافته و باعث تخریب پلیمر می‌شود. از طرف دیگر سوخت می‌تواند در دمای پایین‌تر (flash point) در معرض یک منبع خارجی با انرژی شدید مثل جرقه، شعله و غیره، آتش بگیرد. هر چه دمای آفرینش پلیمر بیشتر باشد، احتمال آتش‌سوزی کمتر است. برای اغلب مواد پلیمری، دمای اشتعال حدود $275-475^\circ\text{C}$ است. قابلیت اشتعال به سرعت رسیدن سطح به دمای اشتعال

شکستن پیوندها، فرآیند غالب است ولی اکسیداسیون می-تواند از طریق واکنش‌های جفتگیری رادیکال‌های ماکرومولکول، منجر به اتصال عرضی شود.

چهار مکانیسم در تخریب حرارتی پلیمرها دخیل است [۴]:

- ✓ برش تصادفی زنجیره پلیمری که بدنه پلیمر به صورت تصادفی به بخش‌های کوچکتر تقسیم می‌شود.
- ✓ برش انتهای زنجیره که وابستار از انتهای زنجیره صورت می‌گیرد.
- ✓ حذف گروه‌های جانبی بدون شکستن بدنه اصلی پیوند عرضی

در بسیاری از موارد، ترکیبی از چند مکانیسم برای یک پلیمر مؤثر است. در پلیمرهایی که وابستار تصادفی یا از انتهای زنجیره صورت می‌گیرد، نسبت به پلیمرهایی که حذف اتصال جانبی یا پیوند عرضی دارند، اشتعال‌پذیرترند. پیوند عرضی منجر به پیش ماده‌ی زغال و در نتیجه اشتعال‌پذیری کمتر می‌شود. حذف گروه‌های جانبی منجر به تشکیل پیوند دوگانه می‌شود که می‌تواند منجر به تشکیل اتصال عرضی یا آروماتیسته شود. به‌طور کلی، پلیمرهای با گروه‌های هتروسیکل یا آروماتیک در زنجیره اصلی، اشتعال‌ناپذیرتر از پلیمرهای با بدنه آلیفاتیک هستند.

۳- دیرسوزی:

سیستم‌های دیرسوزمانع از فرآیند احتراق پلیمر شده یا آن را متوقف می‌کنند و به دو صورت فیزیکی یا شیمیایی عمل می‌کنند:

۳-۱- عملکرد فیزیکی:

تخریب گرماگیر بعضی از مواد دیرسوز باعث کاهش دمای محیط واکنش تا زیر دمای احتراق پلیمر می‌شود. در این دسته می‌توانیم به هیدروکسید آلومینیوم و هیدروکسید منیزیم اشاره کنیم که به ترتیب در دمای 200°C و 300°C بخار آب آزاد می‌کنند. وقتی مواد دیرسوز همراه با تشکیل گازهایی مثل NH_3 ، CO_2 ، H_2O و غیره تخریب می‌شوند، مخلوط گازی قابل احتراق رقیق می‌شود، که غلظت واکنش‌دهنده و احتمال افروزش را کم می‌کند. به‌علاوه بعضی افزودنی‌های دیرسوز منجر به تشکیل لایه‌ی گازی یا جامد محافظ بین فاز گازی در جایی که احتراق صورت می‌گیرد و فاز جامد، جایی که تخریب گرمایی صورت می‌گیرد، می‌شوند. چنین لایه محافظی، مانع از انتقال موادی مثل گازهای فرار قابل احتراق و اکسیژن می‌شود. در نتیجه مقدار گازهای حاصل از تخریب پلیمر کم می‌شود، به‌علاوه گازهای سوختی به‌صورت فیزیکی از اکسیژن جدا می‌شوند که مانع از ادامه‌ی فرآیند احتراق می‌شوند.

۳-۲- عملکرد شیمیایی:

عملکرد دیرسوزی می‌تواند در فاز چگال یا فاز گازی از طریق اصلاح شیمیایی فرآیند احتراق انجام شود. در مکانیسم رادیکال آزاد، فرآیند دیرسوزی به‌وسیله‌ی آزاد کردن رادیکال‌های آزاد (مثل Cl° و Br°) در فاز گازی انجام می‌شود. این رادیکال‌های آزاد می-توانند با گونه‌های بسیار واکنش‌پذیری مثل H° و OH° برای تشکیل مولکول‌های خنثی یا به مقدار کمتر واکنش‌پذیر واکنش

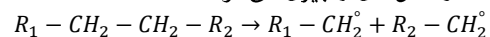
بستگی دارد و به وسیله زمان لازم یا مقدار گرمای ورودی برای اشتعال تعیین می‌شود. طول عمر چرخه‌ی احتراق به میزان گرمای آزاد شده طی احتراق سوخت وابسته است. هنگامی که مقدار گرمای آزاد شده، به مقدار مشخصی می‌رسد واکنش‌های جدیدی در فاز جامد رخ می‌دهد. در نتیجه ماده سوختنی بیشتری تولید شده و چرخه‌ی احتراقی که مثلث آتش نام دارد، حفظ می‌شود. این فرآیند پیچیده است و شامل واکنش‌ها و پدیده‌های انتقالی مختلف در فازهای جامد، گاز و سطوح مشترک است. در پلیمرها مقدار گرمای لازم برای آغاز احتراق وابسته به خواص فیزیکی ماده تغییر می‌کند. برای مثال، در طی گرما دادن ماده ترموپلاستیک شبه کریستالی، پلیمر نرم و ذوب می‌شود. انرژی ذخیره شده به وسیله‌ی پلیمر در طی این فرآیندها به ظرفیت ذخیره گرمایی، آنتالپی ذوب و درجه کریستالیزاسیون وابسته است. بنابراین افزایش دمای پلیمر و سرعت این افزایش به جریان گرما، اختلاف دما به دلیل واکنش‌های گرماده درگیر، گرمای ویژه و هدایت گرمایی ماده ترموپلاستیک شبه کریستالی وابسته است. در مواد ترمو پلاستیک آمورف و اغلب مواد ترموست، به دلیل عدم وجود نقطه ذوب، مرحله گرمایش مستقیماً منجر به تخریب پلیمر می-شود.

تخریب گرمایی پلیمر و به عبارت دیگر گسستگی پیوندها، یک واکنش گرماگیر است و لازم است که انرژی ورودی به سیستم بیشتر از انرژی پیوند کووالانسی اتم‌ها باشد ($200-400 \text{ kJ/mol}$). مکانیسم تخریب به ضعیف‌ترین پیوندها و همچنین به حضور و عدم حضور اکسیژن در فازهای گاز و جامد وابسته است. به طور کلی، تخریب حرارتی نتیجه ترکیبی از اثرات گرما و اکسیژن است. بنابراین دو نوع تخریب گرمایی اکسیدی و غیراکسیدی داریم:

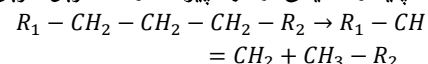
تخریب گرمایی غیراکسیدی با تجزیه‌ی زنجیره پلیمری تحت دما آغاز می‌شود که شامل درجات مختلف وابستار است. تجزیه‌ی اولیه زنجیره وابسته به چند عامل است: حضور اتم‌های اکسیژن در زنجیره، کاتالیزور، عیوب شیمیایی در زنجیره پلیمری و حضور پیوندهای ضعیف در امتداد زنجیره و به‌خصوص در انتهای زنجیره.

تجزیه‌ی زنجیره پلیمری از دو راه اتفاق می‌افتد [۳]:

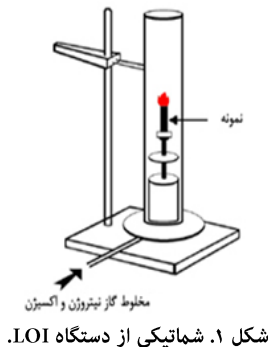
۱. با تشکیل رادیکال‌های آزاد: در این مورد واکنش در هر مرحله متوقف نمی‌شود، زیرا رادیکال‌ها باعث ایجاد واکنش‌های زنجیری می‌شوند.



۲. بامهاجرت اتم‌های هیدروژن و تشکیل دو مولکول پایدار که یکی از آنها، پیوند دوگانه کربن-کربن دارد.



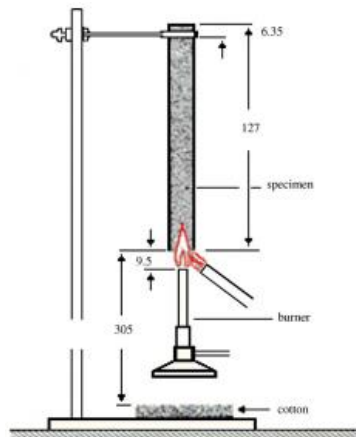
در شرایط گرمایش اکسیدی، پلیمر با اکسیژن موجود در هوا واکنش داده و انواع محصولات با وزن مولکولی کم مثل کربوکسیلیک‌اسید، الکل، کتون، آلدئید و غیره را تولید می-کند. این تخریب گونه‌های واکنش‌پذیری مثل H° و OH° را به‌خصوص در پلی‌اولفین‌ها تولید می‌کند. اگرچه فرآیند



شکل ۱. شماتیکی از دستگاه LOI.

UL94V-۲-۴

سری تست‌های UL94 برای تعیین اشتعال‌پذیری مواد پلاستیکی به کار می‌رود. این تست‌ها شامل انواع مختلف مثل آزمایشات عمودی با شعله‌های کوچک و بزرگ، تست افقی برای مواد توده و اسفنجی و ... می‌باشد. معمول‌ترین تست مورد استفاده برای اندازه‌گیری قابلیت آفرز و گسترش آتش مواد توده‌ی عمودی در معرض شعله کوچک (۵۰W)، تست UL94V می‌باشد. این تست مواد را به سه دسته V-0، V-1 و V-2 تقسیم‌بندی می‌کند. در این آزمایش، مشعل با تولید رنگ آبی و ارتفاع مخروط شعله و توان ۵۰W، در زیر نمونه قرار می‌گیرد و نقطه بالای شعله در فاصله ۱۰mm از نقطه پایین نمونه قرار می‌گیرد (شکل ۲). شعله برای ۱۰ s در معرض نمونه قرار گرفته و سپس دور می‌شود، زمان لازم برای شعله تا خاموش شدن (t_1) یادداشت شده و پس از اطفاء آتش، شعله برای بار دوم به مدت ۱۰ s در معرض نمونه قرار گرفته و زمان t_2 ثبت می‌شود. هم‌چنین زمان لازم برای ناپدید شدن برافروختگی آتش یعنی دمای پست‌تاب t_3 ثبت می‌شود. هنگام به کار بردن شعله، فاصله بین شعله و نمونه باید ثابت باشد. اگر قطراتی از نمونه به داخل شعله می‌افتد، مشعل باید تا ماکزیمم زاویه ۴۵° کج شود. هنگام آزمایش قطعه‌ای از پنبه، زیر نمونه قرار می‌گیرد و حضور قطرات حاصل از احتراق با آفرز پنبه ثبت می‌شود. در این تست، باید ۵ نمونه آزمایش و میانگین‌گیری شود و نمونه به دسته‌های V0، V1 و V2 طبق جدول ۱ طبقه‌بندی می‌شود.



شکل ۲. شماتیکی از دستگاه UL94V [۳].

دهند. این نوع اصلاح واکنش احتراق باعث کاهش واکنش‌های گرماده شده و در نتیجه باعث کاهش دما و کاهش تولید سوخت می‌شود. در فاز چگال ماده دیرسوز می‌تواند با تغییر شکل شیمیایی زنجیره‌ی پلیمری تخریب شده، باعث تشکیل لایه شیشه‌ای یا کربنی روی سطح پلیمر شود. این لایه شیشه‌ای یا زغالی به عنوان یک لایه عایق فیزیکی بین فاز گازی و فاز چگال عمل می‌کند.

مواد دیرسوز به دو دسته تقسیم می‌شوند:

دیرسوزهای افزودنی: این نوع مواد از ابتدا با پلیمر واکنش نمی‌دهند و در آن الحاق نمی‌شوند؛ بلکه تنها در دماهای بالا در آغاز فرآیند آتش‌سوزی، با پلیمر واکنش می‌دهند که معمولاً شامل پرکننده‌ها و ترکیبات آلی یا هیبریدی می‌باشند.

دیرسوزهای واکنش‌پذیر: این مواد در طی فرآیند سنتز پلیمر (به عنوان مونومر یا پیش‌ماده پلیمر) یا در فرآیند پس‌واکنش (به عنوان شاخه‌جانبی) اضافه می‌شوند. چنین دیرسوزهایی در داخل زنجیره‌ی پلیمری الحاق می‌شوند.

۴- تست‌های آتش:

اشتعال‌پذیری پلیمرها به وسیله پارامترهایی مثل قابلیت آفرز، سرعت گسترش شعله و انتشار گرما مشخص می‌شود. براساس کاربرد ماده پلیمری، یک یا چند مورد از این ملزومات باید به وسیله یک آزمایش مناسب اندازه‌گیری شود. تعدادی تست اشتعال‌پذیری در مقیاس‌های کوچک، متوسط و بزرگ وجود دارد. این تست‌ها در آزمایشگاه‌های صنعتی و دانشگاهی برای آزمایش مواد در طی فرآیند ساخت یا کنترل کیفیت محصول تولید شده استفاده می‌شوند.

۱-۴- LOI Limited oxygen index

این تست برای اولین بار در سال ۱۹۹۶ توسط فینمور و مارتین پیشنهاد شد [۵] و برای نشان‌دادن اشتعال‌پذیری نسبی مواد استفاده می‌شود. مقدار LOI به عنوان کمترین غلظت اکسیژن $[O_2]$ ، در مخلوط اکسیژن/نیتروژن $[O_2/N_2]$ ، تعریف می‌شود؛ به طوری که برای ۳ دقیقه، شعله احتراق ماده حفظ شود یا ۵ cm از طول ماده مصرف شود. بنابراین:

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

بر اساس استاندارد جهانی (ISO4589)، LOI روی نمونه mm^3 ۸۰×۱۰×۴ که به صورت عمودی درون لوله شیشه‌ای قرار گرفته اندازه‌گیری می‌شود (شکل ۱). مخلوط گازها، به سمت بالای لوله شیشه‌ای جریان می‌یابد و به وسیله گذشتن از لایه‌ای از دانه‌های شیشه‌ای همگن می‌شود. بعد از ۳۰ ثانیه پالایش لوله، بالای نمونه مثل یک شمع آتش زده می‌شود.

از آنجایی که هوا حاوی ۲۱٪ اکسیژن است، مواد با LOI کمتر از ۲۱ به عنوان مواد قابل احتراق طبقه‌بندی شده درحالی‌که مواد با LOI بزرگتر از ۲۱ به عنوان مواد خودخاموش‌کننده طبقه‌بندی می‌شوند. چرا که اشتعال آنها در دمای محیط بدون وجود یک منبع انرژی خارجی حفظ نمی‌شود. بنابراین هر چه مقدار LOI ماده بیشتر باشد، خاصیت دیرسوزی بهتری دارد [۳].

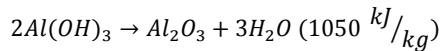
جدول ۱. دسته‌بندی مواد برای تست اشتعال-پذیری UL94V [۳].

Fire classification	
UL94 V ₀	t ₁ and t ₂ less than 10 s for each specimen t ₁ + t ₂ less than 50 s for the five specimens t ₂ + t ₃ less than 30 s for each specimen No afterflame or afterglow up to the holding clamp No burning drops
UL94 V ₁	t ₁ and t ₂ less than 30 s for each specimen t ₁ + t ₂ less than 250 s for the five specimens t ₂ + t ₃ less than 60 s for each specimen No afterflame or afterglow up to the holding clamp No burning drops
UL94 V ₂	t ₁ and t ₂ less than 30 s for each specimen t ₁ + t ₂ less than 250 s for the five specimens t ₂ + t ₃ less than 60 s for each specimen No afterflame or afterglow up to the holding clamp Burning drops allowed

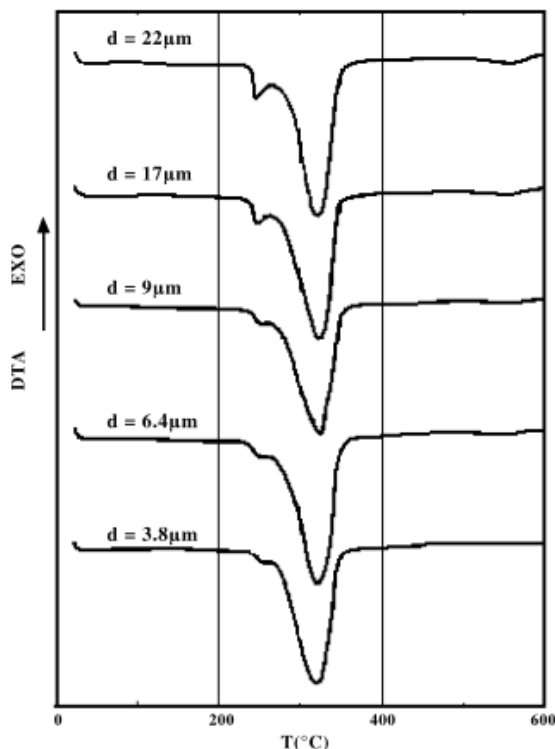
و بورات روی به دلیل داشتن رفتار خاص در دمای بالا، به مقدار بیشتری به عنوان مواد دیرسوز استفاده می‌شوند. این پرکننده‌های معدنی اثر فیزیکی مستقیم روی رفتار دیرسوزی ماده دارند. با افزایش دما، این پرکننده‌ها به صورت گرماگیر تخریب شده، بنابراین انرژی را جذب می‌کنند. همچنین این مواد مولکول‌هایی مثل H₂O و CO₂ را آزاد می‌کنند که گازهای قابل احتراق را رقیق می‌کند، همچنین می‌توانند تشکیل لایه شیشه‌ای یا سرامیکی محافظ را بهبود بخشد.

۵-۱-۱- هیدروکسیدهای فلزی:

به‌منظور استفاده از هیدروکسیدهای فلزی به عنوان دیرسوزهای پلیمری لازم است که هیدروکسیدهای فلزی در دمای بالاتر از دمای پردازش پلیمر و حول دمای تخریب پلیمر به صورت گرماگیر تخریب شده و آب آزاد کنند. تخریب گرمایی تری-هیدروکسید آلومینیوم (ATH)، در دمای ۱۸۰-۲۰۰°C اتفاق افتاده و آب و آلومینا تولید می‌شود.



آنچنان که با آنالیز گرمایی دیفرانسیلی (DTA) در شکل ۵ مشخص است، این واکنش در طی دو مرحله گرماگیر صورت گرفته و محصول حد واسط AIOOH را تولید می‌کند. با افزایش اندازه ذرات ATH، تولید محصول حدواسط مشخص‌تر است [V].



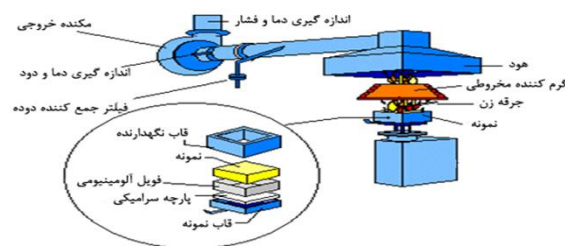
شکل ۴- اثر اندازه ذرات ATH روی طیف DTA (میزان گرما: ۲۰°C/min) [V].

اثرات این واکنش روی احتراق پلیمر:

این واکنش ۱۰۵۰ kJ/kg انرژی جذب می‌کند؛ به عبارت دیگر باعث کاهش دمای پلیمر می‌شود. Al₂O₃ تشکیل یک پوشش محافظ عایق گرمایی می‌دهد.

۴-۳- گرماسنج مخروطی

روش گرماسنج مخروطی یکی از مؤثرترین تست‌های رفتار آتش‌گیری پلیمر با سایز متوسط است. اصول آزمایش براساس اندازه‌گیری کاهش غلظت اکسیژن در گازهای احتراق نمونه‌ای که در معرض شار گرمایی معین (به طور کلی ۱۰۰-۱۰۰۰ kW/m²) قرار گرفته، می‌باشد. شکل ۳ نمایی از این آزمایش را نشان می‌دهد. نمونه (۴×۱۰۰×۱۰۰ mm³) روی سل قرار گرفته می‌شود تا افت وزن در طی آزمایش ارزیابی شود. یک گرمکن الکتریکی تابشی مخروطی، به‌طور یکنواخت نمونه را از بالا مورد تابش قرار می‌دهد. احتراق به وسیله جرقه الکتریکی شروع می‌شود. گازهای احتراق تولید شده از درون مخروط گرمایی گذشته و به وسیله سیستم مجرای خروجی جذب می‌شوند. جریان گاز، غلظت اکسیژن، CO، و دانسیته‌ی دود در مجرای خروجی اندازه‌گیری می‌شود.



شکل ۳- شماتیکی از دستگاه گرماسنج مخروطی [۳].

۵- افزودنی‌های دیرسوز:

۵-۱-۵- افزودنی‌های معدنی:

انواع پرکننده‌های معدنی به دلایل زیر می‌توانند روی واکنش پلیمرها با آتش اثرگذار باشند:

کاهش مقدار محصولات قابل احتراق

بهبود قابلیت هدایت گرمایی محصولات و خواص

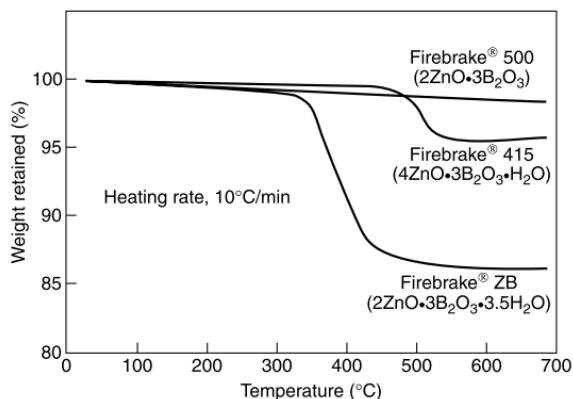
ترموفیزیکی آن

تغییر ویسکوزیته‌ی محصولات

همه‌ی این موارد به طور غیرمستقیم بر آتش‌گیری پلیمر مؤثر است.

باین‌حال بعضی مواد معدنی مانند هیدروکسیدهای فلزی (به خصوص هیدروکسیدهای منیزیم و آلومینیوم)، هیدروکسی‌کربنات

گرمايي آنها در دامنه‌ي دمایی ۲۹۰-۴۵۰°C، با مصرف انرژی (۵۰۳kJ/kg) و آزادسازی موادی چون آب، اسیدبوریک و اکسید بور (B₂O₃) همراه است. اکسیدبور تشکیل شده در ۳۵۰°C نرم شده و در بالای ۵۰۰°C جریان می‌یابد و منجر به تشکیل لایه‌ي شیشه‌ای محافظ می‌شود. در مورد پلیمرهای حاوی اکسیژن، اسید بوریک باعث آب‌زدایی پلیمر شده و منجر به تشکیل لایه کربنی می‌شود که این لایه از پلیمر در برابر گرما و اکسیژن محافظت می‌کند و همچنین آزادسازی گازهای قابل احتراق را کاهش می‌دهد. منحنی‌های TGA بورت‌های مختلف در شکل ۵ آمده است [۱۰].



شکل ۵- منحنی‌های TGA بورت‌های مختلف [۱۰].

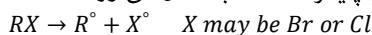
بورت‌های روی، اغلب در سیستم‌های حاوی هالوژن استفاده می‌شوند. به عنوان مثال در PVC، بورت‌روی به طور قابل‌توجهی زغال تولید شده هنگام احتراق را افزایش می‌دهد. بورت‌روی با کلرید هیدروژن آزاد شده از تخریب گرمایی PVC واکنش می‌دهد و سپس کلرید روی، واکنش هیدروهاالوژن‌زدایی از پلیمر را کاتالیز کرده و فرآیند اتصال عرضی را بهبود می‌بخشد که منجر به افزایش تولید زغال و همچنین کاهش تولید دوده می‌شود.

۲-۱-۵- دیرسوزهای هالوژن‌دار:

برای اثربخشی این نوع دیرسوزها لازم است که این مواد، هالوژن را به شکل رادیکال یا هیدروژن‌هالید، در دامنه دمایی تخریب پلیمر یا کمتر از آن آزاد کنند.

کارایی دیرسوزهای هالوژن‌دار، به نوع هالوژن وابسته است. ترکیبات فلئوئوردار، در برابر گرما، پایدارتر از اغلب پلیمرها هستند و آنها نمی‌توانند در دمای تخریب پلیمر یا کمتر از آن، رادیکال هالوژن را آزاد کنند. از طرف دیگر، ترکیبات یددار، در برابر گرما بسیار ناپایدارتر از اغلب پلیمرها بوده و گونه‌های هالوژن‌دار در طی فرآیند پردازش پلیمر آزاد می‌شود. برم و کلر، به دلیل انرژی پیوندی کم با اتم‌های کربن، به راحتی آزاد شده و در فرآیند احتراق پلیمر شرکت می‌کنند.

همانطور که می‌دانیم تخریب گرمایی پلیمر باعث آزاد شدن رادیکال‌های آزاد مثل H^o و OH^o می‌شود که باعث ایجاد مکانیسم زنجیری در فاز گاز می‌شود. دیرسوزهای هالوژن‌دار با این نوع گونه‌ها واکنش داده و از تخریب زنجیره‌ی پلیمری و در نتیجه احتراق پلیمر ممانعت به عمل می‌آورند.

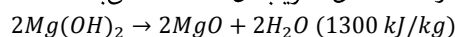


آلومینای بدون آب به عنوان کاتالیزور عمل کرده و باعث آب‌زدایی کاتالیز شده اسیدی پلیمر شده و در نتیجه باعث افزایش زغالی شدن می‌شود.

بخار آب آزاد شده گازهای قابل احتراق را رقیق کرده و تشکیل یک لایه گازی محافظ می‌دهد.

خواص آتش‌گیری پلیمرهای حاوی ATH، تنها در مقدار بالای این ماده جالب‌توجه است. همچنین به دلیل دمای تخریب نسبتاً پایین، ATH به پلیمرهایی با دمای پردازش کم مثل EVA و LDPE محدود می‌شود.

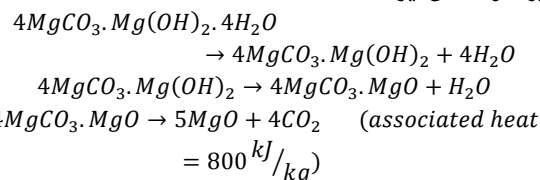
دی‌هیدروکسید منیزیم (MDH) نیز همانند ATH عمل می‌کند، با این تفاوت که دمای تخریب آن >۳۰۰°C می‌باشد:



نانوذرات MDH نیز به عنوان افزودنی‌های دیرسوز مورد استفاده قرار گرفته است که این نتیجه حاصل شد که با مقدار کمتری از MDH، خواص قابل‌توجه دیرسوزی بدست می‌آید. نشان داده شده است که هنگامی که EVA حاوی ۵۰ w/w (%) از MDH با اندازه ۲-۵ μm، با همان مقدار از MDH با اندازه نانومتری جایگزین شود، مقدار LOI از ۲۴% به ۳۸/۳% افزایش می‌یابد. افزایش دیرسوزی EVA با نانوذرات MDH، به پخش خوب نانوذرات نسبت داده می‌شود که منجر به تشکیل زغال چسبنده و فشرده‌تری هنگام تست احتراق می‌شود [۸].

۲-۱-۵- هیدروکسی‌کربنات:

همه‌ی کربنات‌ها، در دماهای بالا CO₂ آزاد می‌کند ولی تنها کربنات‌های منیزیم و کلسیم، در زیر ۱۰۰۰°C، CO₂ آزاد می‌کنند. کربنات منیزیم کمترین دمای آزادسازی CO₂ را در ۵۵۰°C نشان می‌دهد. اگر چه هیدروکسی‌کربنات‌ها، کمتر از دیگر مواد دیرسوز استفاده می‌شوند ولی آنها جایگزینی برای هیدروکسیدهای فلزی هستند. کربنات منیزیم طبیعی (Mgnesite) و هیدروکسی‌کربنات منیزیم سنتزی (Hydromagnesite)، علاوه بر تولید آب، در دمای بالا به صورت گرماگیر تفکیک شده و CO₂ آزاد می‌کنند. تخریب گرمایی هیدرومنیزیت در هوا طبق روابط زیر صورت می‌گیرد [۹].



هیدرومنیزیت، در دامنه دمایی وسیعتری از MDH و ATH، آب و CO₂ آزاد می‌کند. در حالیکه دمای آزادسازی آب ATH در ۲۰۰-۱۸۰°C و MDH در ۳۴۰-۳۰۰°C است؛ هیدرومنیزیت، آب و CO₂ را در دمای ۲۰۰-۵۵۰°C آزاد می‌کند. بنابراین هیدرومنیزیت خواص دیرسوزی مشابه یا بهتر از ATH و MDH دارد.

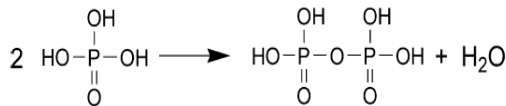
۳-۱-۵- بورت:

بورت‌ها دسته‌ی دیگری از افزودنی‌های معدنی با خواص دیرسوزی می‌باشند. از میان آنها بورت‌های روی مثل 2ZnO·3B₂O₃·3.5H₂O به مراتب استفاده می‌شوند. تخریب

۳-۵- مواد دیرسوز فسفردار:

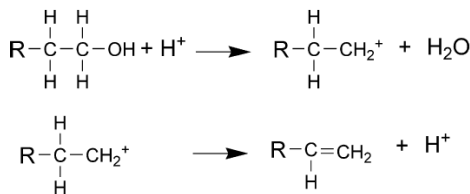
گستره‌ی مواد دیرسوز فسفردار بسیار وسیع است و شامل فسفات، فسفر قرمز، فسفونات، فسفینات و فسفین اکسید می‌باشد. این عوامل دیرسوز فسفردار، هم می‌توانند به صورت افزودنی استفاده شوند و هم در طی سنتز پلیمر، درون زنجیره‌ی پلیمری الحاق شوند.

این مواد می‌توانند در فاز گازی یا جامد مؤثر باشند. در فاز چگال، مواد دیرسوز فسفردار، به‌خصوص با پلیمرهای حاوی اکسیژن مثل پلی استر، پلی‌آمید، سلولز و غیره به طور مؤثری واکنش می‌دهند و تخریب گرمایی منجر به تولید فسفونیک اسید می‌شود که به آسانی متراکم شده و پیروفسفات و آب تولید می‌کند (شکل ۷) که آب تولید شده، فاز گاز اکسند را رقیق می‌کند [۳].



شکل ۷. تشکیل پیروفسفات از چگالش فسفونیک اسید.

به‌علاوه فسفونیک اسید و پیروفسفونیک اسید می‌توانند فرآیند آبرزدایی الکل‌های انتهایی را کاتالیز کرده و منجر به تشکیل کربوکاتیون و پیوندهای دوگانه کربن-کربن شوند (شکل ۸) که متعاقباً در دمای بالا منجر به تشکیل ساختارهای کربونیزه شده یا اتصال‌عرضی می‌شوند.

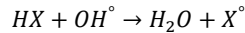
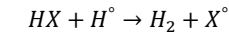
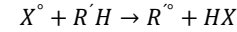
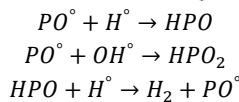


شکل ۸. تشکیل پیوندهای دوگانه کربن-کربن بعد از آبرزدایی گروه الکل انتهایی.

در دمای بالا، ارتو و پیروفسفونیک اسید به متافسفونیک اسید "(O)P(O)(OH)" و پلیمر متناظر آن "(PO₃H)_n" تغییر می‌یابند. سپس آنیون‌های فسفات (پیرو و پلی فسفات) با باقیمانده‌های کربونیزه شده در تشکیل زغال شرکت می‌کنند. این لایه کربونیزه شده پلیمر را از شعله جدا می‌کند و:

- ✓ تبخیر سوخت را محدود کرده و از تشکیل رادیکال آزاد جدید جلوگیری می‌کند.
- ✓ نفوذ اکسیژن را محدود می‌کند که باعث کاهش فرآیند احتراق می‌شود.
- ✓ بخش‌های زیرین پلیمر را از گرما جدا می‌کند.

همچنین مواد دیرسوز فسفردار می‌توانند به درون فاز گازی تبخیر شده و تشکیل رادیکال‌هایی مثل PO₂، PO، HPO و HPO₂ دهند که به عنوان رباینده‌ی H° و OH° عمل می‌کنند [۱۲]. ترکیبات فسفردار مؤثرترین بازدارنده‌های احتراق هستند؛ چون به‌طور میانگین رادیکال‌های فسفردار ۵ برابر مؤثرتر از رادیکال برم و ۱۰ برابر مؤثر از رادیکال کلر هستند.

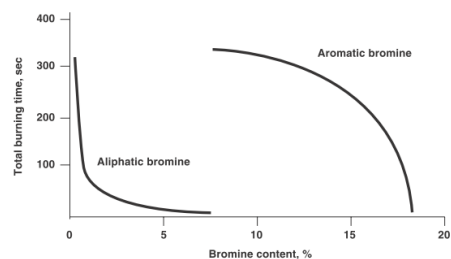


قابل توجه است که از واکنش X° و RH گونه‌ی دیرسوز HX تولید می‌شود که رادیکال‌های آزاد H° و OH° را از بین می‌برد، از طریق ایجاد پوشش گازی محافظ و رقیق کردن گازهای سوختی مانع احتراق می‌شود و همچنین فرآیندهای اکسیداسیون و حلقه‌زایی را در فاز جامد کاتالیز می‌کند که منجر به تشکیل لایه محافظ جامد می‌شود.

همچنین کوپلیمرها و مونومرهای هالوژن‌دار وجود دارد (دیرسوزهای واکنش‌پذیر) که مهمترین مزیت آنها نسبت به افزودنی‌های دیرسوز دیگر این است که آنها می‌توانند در غلظت‌های نسبتاً کم، مورد استفاده قرار بگیرند. از آنجاییکه آنها مستقیماً در ساختار پلیمری قرار می‌گیرند؛ دارای مزایای زیر می‌باشند:

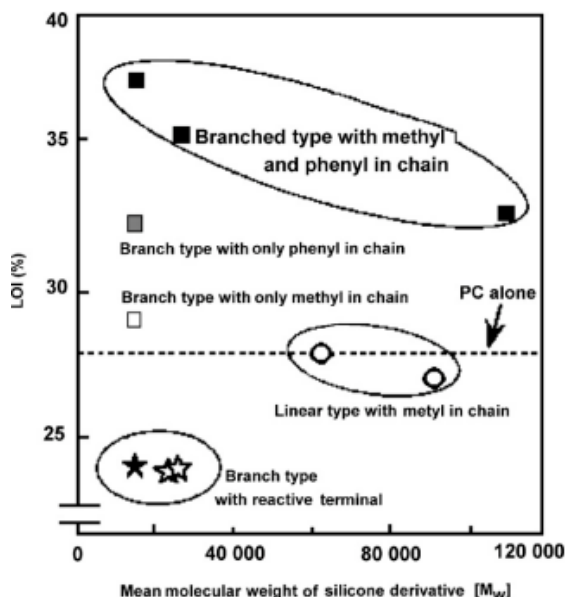
افزایش سازگاری بین عامل دیرسوز و پلیمر
کاهش خسارت ناشی از ماده افزودنی هتروژن به خواص مکانیکی ماده

کاهش انتقال عامل دیرسوز به سطح ماده
این ترکیبات نیاز به یک مرحله سنتز اضافی دارند که در مقیاس صنعتی از عیوب آنها به شمار می‌رود. عملکرد دیرسوزهای هالوژن‌دار کوپلیمر و مونومر نیز همانند افزودنی‌های هالوژن‌دار است. آنها با گونه‌های واکنش‌پذیر H° و OH° واکنش داده و از تخریب زنجیره جلوگیری می‌کنند. عملکرد مونومرهای هالوژن‌دار به ترکیب مونومر و کوپلیمر بستگی دارد و افزایش مقدار اتم‌های هالوژن در مونومر منجر به کارایی بیشتر رفتار دیرسوزی می‌شود. خواص گرمایی مواد دیرسوز به‌دلیل ویژگی‌هایی مثل دمای تخریب، پایداری گرمایی و ... اهمیت دارد. مواد دیرسوز باید دمای تخریب کمتری از پلیمر داشته باشند. از آنجاییکه مواد آروماتیک پایدار هستند؛ مواد دیرسوز هالوژن‌دار آلیفاتیک و سیکلوآلیفاتیک مؤثرتر از مواد آروماتیک هستند. شکل ۹ کارایی مواد دیرسوز برم‌دار آلیفاتیک و آروماتیک را باهم مقایسه می‌کند. از آنجاییکه تخریب حرارتی ماده دیرسوز آلیفاتیک در دمای کمتری از تخریب حرارتی پلی‌پروپیلن آغاز می‌شود؛ بنابراین کارایی خوبی در پلی‌پروپیلن نشان می‌دهد ولی از آنجاییکه ماده دیرسوز برم‌دار آروماتیک پایدارتر از پلیمر است، برم‌زدایی مناسبی در دمای تخریب پلی‌پروپیلن صورت نمی‌گیرد و این نوع ماده دیرسوز کارایی نامطلوبی را نشان می‌دهد.



شکل ۹- وابستگی زمان سوختن پلی‌پروپیلن به مقدار برم موجود در ماده دیرسوز آلیفاتیک و آروماتیک برم‌دار با استفاده از تست UL94 [۱۱].

ایجی و سریزواو چندین نوع پلیمر سیلیکونی را به عنوان دیرسوز در پلی‌کربنات (PC) مورد بررسی قرار داده و اثر ساختار سیلیکون روی خواص دیرسوزی PC را مطالعه کردند [۱۴]. از جمله متغیرهای ساختاری، توپولوژی زنجیره‌ی سیلیکونی (خطی یا شاخه‌دار)، گروه‌های شاخه جانبی در امتداد زنجیره (متیل، فنیل، مخلوطی از هر دو)، نوع گروه‌های پایانی (متیل، فنیل، هیدروکسیل، متوکسیل، وینیل) است. همانطور که از شکل ۱۰ مشخص است، پلیمرهای سیلیکونی شاخه‌دار حاوی مخلوطی از گروه‌های فنیل و متیل در امتداد زنجیره و گروه پایانی متیل، بیشترین مقدار LOI را نشان می‌دهند. به علاوه، سیلیکون‌های شاخه‌دار با وزن مولکولی کمتر کارایی بیشتری دارند. رفتار دیرسوزی مشتقات سیلیکون به پخش مناسب آنها در PC، مهاجرت به سمت سطح ماده در طی احتراق و همچنین تشکیل زغال بسیار مقاوم در برابر شعله حاصل از ترکیب پلی‌سایکوکسان و ترکیبات آروماتیک چگال نسبت داده می‌شود.



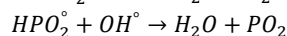
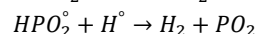
شکل ۱۰. مقادیر LOI مربوط به ساختارهای سیلیکونی مختلف [۱۴].

۶-۵- ساختارهای نانومتری:

ذرات نانومتری منفرد و پراکنده شده در ماتریس پلیمری، خواص مکانیکی یا مقاومت گرمایی پلیمر را افزایش می‌دهند. از آنجاییکه ناحیه سطح مشترک بین پلیمر و پرکننده نانومتری، به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد، بنابراین مقدار کمتری از ماده لازم خواهد بود. وابسته به ساختار شیمیایی و هندسی نانوذرات، خاصیت دیرسوزی متفاوت خواهد بود. این نانوکامپوزیت‌ها برحسب ابعاد ذرات دسته‌بندی می‌شوند:

مواد لایه‌ای مثل نانوذرات خاکرس (مثل مونت‌موریلونیت: MMT) که یک بعد نانومتری دارند و نانوساختار ۲D نام دارند. مواد فیبری مثل نانولوله‌های کربنی که در دو بعد نانومتری هستند و نانوذرات ۱D نام دارند.

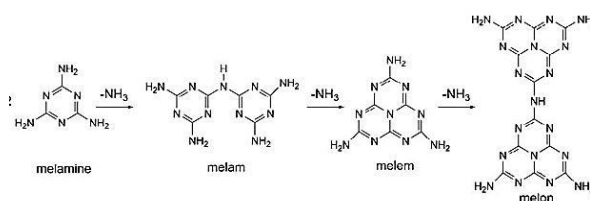
مواد نانوذره‌ای مثل الیگوسایلوکسان چندوجهی (POSS) و نانوذرات سیلیکای کروی که در سه بعد نانومتری بود و نانوذرات ۰D نام دارند.



مواد دیرسوز فسفردار در پلیمرهای حاوی اکسیژن و نیتروژن به طور مؤثرتری عمل می‌کنند. بنابراین وجود اتم اکسیژن یا نیتروژن در زنجیره‌ی پلیمری ضروری است. اگر پلیمر به دلیل عدم حضور گروه‌های واکنش‌پذیر مناسب نتواند در فرآیند زغالی شدن شرکت کند، باید یک کمک‌افزودنی همراه با عامل دیرسوز فسفردار اضافه شود. این کمک‌افزودنی می‌تواند یک پلی‌ال مانند پنتااریتول باشد.

۴-۵- دیرسوزهای نیتروژن‌دار:

ملامین یک ماده کریستالی پایدار در برابر گرماسی که حاوی ۶۷wt% نیتروژن در مولکول است. ملامین همچنین با اسیدهای قوی تشکیل نمک‌های پایدار در برابر گرما را می‌دهد. ملامین، ملامین سیانورات، ملامین فسفات، ملامین پیروفسفات و ملامین پلی-فسفات به صورت تجاری برای کاربردهای دیرسوزی مختلف در دسترس است. مکانیسم عملکرد دیرسوزی ملامین متفاوت از نمک‌های ملامین است. چنانکه می‌دانیم ملامین ذوب نمی‌شود، ولی در دمای ۳۵۰°C تصعید می‌شود. همراه با تصعید، مقدار زیادی انرژی جذب می‌کند که باعث کاهش دمای سطح پلیمر می‌شود. در دمای بالا، ملامین با حذف آمونیا، تخریب می‌شود که باعث رقیق شدن گازهای قابل احتراق و اکسیژن شده و همچنین منجر به انجام واکنش گرماگیر و تشکیل مواد چگال پایدار در برابر گرمای melon، melem و melam می‌شود (شکل ۹) [۱۳].



شکل ۹. تخریب گرمایی ملامین و محصولات مربوط به آن [۱۳].

این واکنش با تبخیر ملامین در رقابت است و اگر تبخیر ملامین به وسیله تشکیل یک لایه محافظ روی پلیمر ممانعت شود، واکنش چگالش، واکنش غالب خواهد بود. نمک‌های ملامین نیز با گرمادادن تفکیک شده و ملامین تولید شده تبخیر می‌شود، ولی در نمک ملامین نسبت به ملامین خالص، فرآیند چگالش به مقدار بیشتری صورت می‌گیرد.

۵-۵- دیرسوزهای سیلیکون-دار:

اضافه کردن مقدار نسبتاً کمی از ترکیبات سیلیکون‌دار (سیلیکون، سیلیکا، ارگانوسیلان، سایلوکسان و سیلیکات) به پلیمرها، دیرسوزی آنها را بهبود می‌بخشد. آنها می‌توانند به عنوان پرکننده‌ی پلیمری، به عنوان کوپلیمر یا به عنوان ماتریس پلیمر اصلی استفاده شوند. سیلیکون‌ها پایداری و مقاومت گرمایی بالایی داشته و در طی تخریب حرارتی، گازهای سمی بسیار کمی آزاد می‌کنند. سیلیکون-ها می‌توانند از طریق مخلوط شدن مستقیم با ماتریس پلیمری یا به وسیله سنتز کوپلیمرهای بلوک یا پیوندی حاوی بخش‌های سیلیکونی به عنوان عوامل دیرسوز استفاده شوند.

۵-۶-۱- نانو ساختارهای خاکرس:

در دهه‌ی ۱۹۸۰، نانوکامپوزیت Nylon6/clay اولین مورد سنتز شده توسط آزمایشگاه‌های بررسی و توسعه‌ی مرکز تویوتا بود و یافت شد که مقدار کم خاکرس، پایداری در برابر گرما و خواص مکانیکی را به مقدار قابل توجهی بهبود می‌بخشد. نانوکامپوزیت سیلیکات-لایه‌ای/پلیمر (PLSN) در مواد دیرسوز و صنعت ماشین به کار برده می‌شود. روش‌های مختلفی برای تهیه‌ی PLSN می‌تواند استفاده شود؛ که یکی از عمومی‌ترین آنها ترکیب شدن بین لایه‌ای است که به دو دسته *intercalation polymerization* و *polymer intercalation* تقسیم می‌شوند. در روش اول، سیلیکات لایه‌ای اصلاح شده به وسیله مونومر مایع یا محلول مونومری متورم می‌شود که نهایتاً پلیمرزاسیون در بین صفحات لایه‌ای رخ می‌دهد. نقطه آغاز پلیمرزاسیون می‌تواند با گرمادادن، تابش، افزودن یک آغازگر مناسب یا آغازگر آلی و یا کاتالستی که در زمان فرآیند تعویض کاتیون قبل از متورم شدن، درون فضای میان لایه‌ای قرار می‌گیرد شروع شود. پلیمرزاسیون مونومر، فاصله بین سیلیکات-لایه‌ای را افزایش داده و نهایتاً سیلیکات لایه‌ای می‌تواند در ماتریس پلیمری در مقیاس نانومتری پخش شود.

در روش دوم، پلیمر و سیلیکات لایه‌ای در حالت مذاب پلیمر با هم ترکیب می‌شوند. زنجیره‌های ماکرومولکول پلیمر باعث جدا شدن صفحات سیلیکات لایه‌ای شده و باعث تورق و لایه‌لایه شدن آن می‌شود.

وقتی سیلیکات لایه‌ای درون ماتریس پلیمری پخش می‌شود، امکان حصول سه نوع کامپوزیت وجود دارد که به نوع ترکیبات مورد استفاده از قبیل ماتریس پلیمری و سیلیکات لایه‌ای بستگی دارد. در واقع نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاکرس بسته به نیروهای برهم کنش بین زمینه پلیمری و لایه‌های سیلیکاتی، از نظر ترمودینامیکی به چند دسته تقسیم می‌شوند (شکل ۱۱) [۱۵].

نانوکامپوزیت‌های اینترکلیت شده: در نانوکامپوزیت‌های اینترکلیت شده، نفوذ زمینه پلیمری درون ساختار لایه‌های خاکرس صرف نظر از نسبت خاکرس به پلیمر، به طور کریستالوگرافیکی رخ می‌دهد که در حقیقت، پلیمر با افزایش تقریبی فاصله بین لایه‌ها به فضای درون آنها نفوذ می‌کند. خواص این نانو کامپوزیت‌ها به مواد سرامیکی شباهت دارد.

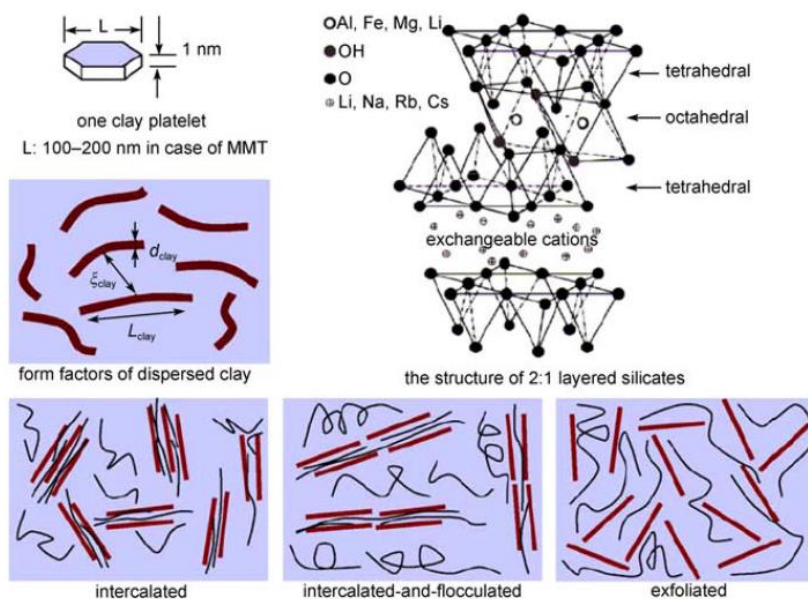
نانوکامپوزیت‌های توده‌ای: به طور فرضی می‌توان این نوع کامپوزیت‌ها را شبیه به نوع قبل دانست با این تفاوت که به علت برهم کنش جداره-جداره هیدروکسیلی لایه‌های خاکرس، این لایه‌ها گاهی به صورت توده درمی‌آیند.

نانوکامپوزیت‌های اکسفولیت شده: در نانوکامپوزیت‌های اکسفولیت شده، لایه‌های خاکرس به صورت انفرادی درون فضای زمینه پلیمری با فاصله متوسطی که به نسبت خاکرس و پلیمر بستگی دارد، پخش شده‌اند. معمولاً مقدار خاکرس در نانوکامپوزیت‌های اکسفولیت شده بسیار کمتر از نانوکامپوزیت‌های اینترکلیت شده است.

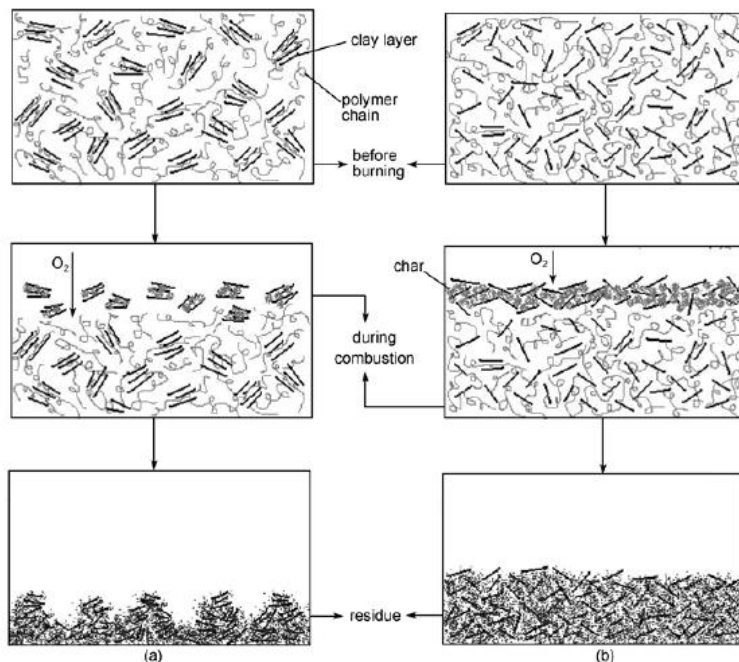
به منظور بهبود پخش نانولایه‌های خاکرس در بین ماتریس پلیمری، با استفاده از کاتیون‌های آلی (الکیل آمونیوم، الکیل فسفونیوم ...) اصلاحاتی روی خاکرس طبیعی صورت می‌گیرد.

در نانوکامپوزیت‌های پلیمر/خاکرس، صفحات در ماتریس پلیمری به صورت چندلایه‌ای‌های اینترکلیت شده یا ساختار تک لایه‌ای اکسفولیت شده پخش می‌شوند. صفحات خاکرس کاملاً صلب و به صورت موازی با زنجیره‌های ماکرومولکولی مجاور نیستند. این نانوساختار خاص، در هنگام گرمادادن، منجر به ایجاد مسیرهای انحرافی برای انتشار به بیرون مولکول‌های کوچک می‌شود. این مسیرهای انحرافی باعث بهبود زمان نفوذ مولکول‌های کوچک تخریبی شده و بنابراین هنگام احتراق ماده، یک لایه روی آن ایجاد می‌کند. در واقع خاکرس در طی احتراق به صورت موادی همچون SiO_2 تخریب می‌شود و به سمت سطح ماده انتقال می‌یابد. مهاجرت SiO_2 نسبت عناصر C, Si, O, Al را تغییر داده و همچنین تشکیل یک لایه‌ی سدی می‌دهد که هدایت گرمایی بین پلیمر و شعله را قطع می‌کند. بنابراین احتراق را به تأخیر انداخته و خواص دیرسوزی پلیمر را بهبود می‌بخشد. بنابراین به طور کلی، مکانیسم دیرسوزی در نانوکامپوزیت خاکرس/پلیمر، تشکیل یک لایه سدی در برابر گرما و بخارات از طریق مهاجرت نانولایه‌های خاکرس به سمت سطح ماده به همراه تشکیل زغال است.

پیشنهاد شده است که وقتی که محتوی نانوپرکننده به یک حد بحرانی برسد، اصطلاحاً یک ساختار شبکه نانوپرکننده سه بعدی تشکیل خواهد شد. ساختار شبکه به وسیله رفتار ویسکوالاستیک دینامیک نانوکامپوزیت پلیمری شناسایی می‌شود. ساختار شبکه‌ای می‌تواند ویسکوزیته مذاب نانوکامپوزیت پلیمری را زیاد و حرکت گرمایی زنجیره‌ی پلیمری را محدود کند. علاوه بر آن، ساختار شبکه‌ای به صورت سدی برای حرکت بخارات اشتعال پذیر و ورود اکسیژن به فاز چگال عمل می‌کند. بنابراین خواص دیرسوزی را بهبود می‌بخشد. هنگامی که مقدار مناسب و پراکندگی خوبی از نانوذرات وجود داشته باشد، ساختار شبکه حاصل می‌شود. در شرایط پراکندگی نامناسب، فاصله بین ذرات بیشتر از آن است که ساختار شبکه‌ای مناسبی را تشکیل دهد و از آنجاییکه نواحی بین جزایر مجزا در معرض شار گرمایی خارجی قرار می‌گیرند، زنجیره‌ی پلیمری بدون محافظ سریعاً می‌سوزد. بنابراین در انتهای احتراق تعداد زیادی جزیره‌ی کوچک ایجاد می‌شود (شکل ۱۲a). از سوی دیگر، هنگامی که نانوذرات همپوشانی کرده و به طور تصادفی قرار گرفته، از حد بارگذاری بحرانی می‌گذرند؛ ساختار شبکه‌ای تشکیل می‌شود که به طور مؤثری حرکت زنجیره‌های پلیمری را محدود می‌کند و ویسکوزیته مذاب را افزایش می‌دهد و در انتهای احتراق، لایه‌ی زغالی یکنواخت و ضخیمی تشکیل می‌شود (شکل ۱۲b). به علاوه نانوذراتی مثل سیلیکات‌های لایه‌ای و CNTs، در زغال نهایی بعد از احتراق مثل عوامل آب بندی عمل می‌کنند و منجر به تشکیل یک لایه زغالی فشرده می‌شوند. همچنین نانوذرات پراکنده شده به عنوان مانعی برای حرکت زنجیره‌های پلیمری عمل می‌کنند. به دلیل پیوند عرضی فیزیکی بین نانوذرات، نانوکامپوزیت‌های پلیمری آنها در طی احتراق، تمایل به حفظ شکل اصلی خود دارند [۱۵].



شکل ۱۱. تصویر سه ساختار محتمل ترمودینامیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاکرس [۱۵].



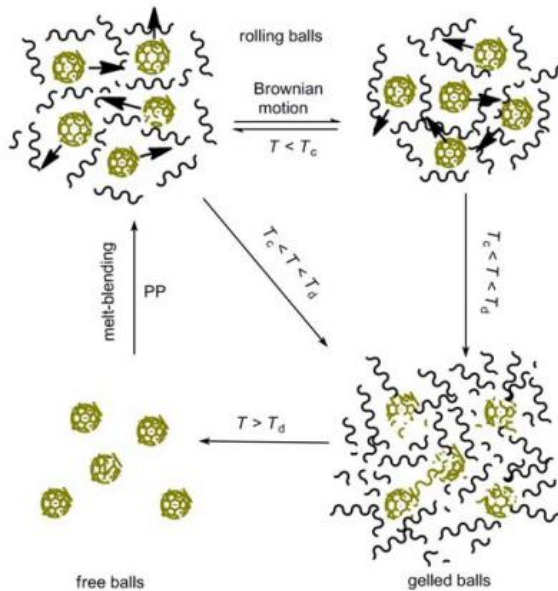
شکل ۱۲. شماتیک اثر ساختار شبکه‌ی خاکرس روی بهبود رفتار دیرسوزی نانوکامپوزیت ABS-g-MAH/clay [۱۵].

گرافیت خم شده و تشکیل ساختار لوله‌ای داده‌اند. پیوند شیمیایی بین اتم‌های کربن درون یک لوله، sp^2 است و در فشار بالا لوله‌ها در هم ادغام شده و با پیوند واندروالس در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. در نتیجه‌ی نسبت منظر بالای نانولوله‌های کربن، این مواد می‌توانند در مقادیر کم در پلیمرها نفوذ کرده و باعث افزایش قابل توجه خواص مکانیکی و دیرسوزی آنها شوند. به دلیل طبیعت غیرقطبی نانولوله‌های کربنی، آنها سازگاری خوبی با پلی-اولفین‌هایی نظیر PP و PE دارند. نانوکامپوزیت

۲-۵-۶- نانولوله‌های کربنی:

نانولوله‌های کربنی (CNTs) به مقدار زیادی برای بهبود خواص دیرسوزی پلیمرها بررسی شده‌اند. آنها به روش‌هایی مثل قوس-الکتریکی، تابش لیزر و نشست بخارشیمیایی به‌وسیله‌ی گرما یا پلاسما سنتز می‌شوند. نانولوله‌های کربنی به دلیل هدایت منحصر به فرد و خواص مکانیکی و گرمایی عالی، کاربردهای بسیاری در زمینه‌های مختلف دارند. نانولوله‌های کربنی می‌توانند به عنوان تقویت‌کننده‌ی ماتریس پلیمری به‌کار روند. نانولوله‌های کربنی، ماکرومولکول‌هایی از کربن هستند، به‌طوری‌که صفحات

شبکه‌ی پیوندهای عرضی در طی احتراق C_{60} نسبت داده می‌شود. شکل ۱۳ مکانیسم دیرسوزی C_{60} را نشان می‌دهد [۱۷].



شکل ۱۳. مکانیسم دیرسوزی C_{60} در نانوکامپوزیت PP/ C_{60} [۱۷].

در دمای کمتر از T_c (که واکنش اتصال عرضی رخ می‌دهد)، مولکول C_{60} از طریق حرکت براونی آزادانه حرکت می‌کند که اثر پلاستیکی ماده را کم می‌کند. بین دماهای T_c و T_d (در جایی که شبکه اتصال عرضی تخریب می‌شود)، C_{60} اغلب رادیکال‌های ماکرومولکول و دیگر رادیکال‌های آزاد مثل H^\bullet و HOO^\bullet را به دام می‌اندازد. بنابراین رادیکال‌های آزاد با C_{60} اتصال عرضی داده و یک شبکه‌ی ژلاتینی تشکیل می‌شود که از طریق مانعت از جریان گرمایی و انتقال اکسیژن به زیرلایه‌ی پلیمری، از تخریب ماتریس پلیمری جلوگیری می‌کند. در دماهای بالاتر از T_d شبکه اتصال عرضی به وسیله جریان گرمایی و اکسیژن تخریب می‌شود. در این ضمن، اغلب محصولات پیوند عرضی شده $(C_{60}(R)_n)$ به مولکول‌های آزاد C_{60} و دیگر مولکول‌های CO ، CO_2 و ... تغییر می‌یابد.

به منظور بهره‌وری همزمان از خواص فیزیکی و شیمیایی C_{60} و MWNTs و بهبود حلالیت CNTs در حلال‌های آلی، طی فرآیند سه مرحله‌ای، مولکول‌های C_{60} به صورت هموزن روی سطح CNTs پیوند زده می‌شوند (شکل ۱۴). اندازه‌گیری‌های گرماسنجی مخروطی نشان داد که در مقایسه با CNTs خالص، این ماده اشتعال‌پذیری PP را به مقدار بیشتری کاهش می‌دهد که می‌تواند به دلیل به دام‌اندازی رادیکال‌های آزاد توسط C_{60} و اثر سدی شبکه CNTs باشد [۱۵].

PP/MWNT مورد مطالعه قرار گرفته و با PP/Clay مقایسه شده است و این نتایج حاصل شد [۱۵]:

۱ از آنجاییکه خاکرس آبدوست است، روی سطح آنها باید عملیاتی برای نشان دادن مواد آلی صورت گیرد یا از اصلاح‌کننده پلیمری استفاده شود که با خاکرس سازگار شود؛ مثلاً مالئیک بدون آب به‌عنوان شاخه‌ی جانبی PP قرار گیرد (PP-g-MA). درحالی‌که نانولوله‌های کربنی آلی‌دوست هستند و مستقیماً درون پلیمر پخش می‌شوند.

۲ درمقایسه با نانوکامپوزیت‌های پلیمر/خاکرس، مقادیر کمتری از نانولوله‌های کربنی (۰/۵ wt %) برای کاهش میزان رهایش گرما و کاهش وزن در طی احتراق لازم است.

۳ افزودن نانولوله‌های کربنی زمان افروزش نانوکامپوزیت را کم نمی‌کند درحالی‌که خاکرس اثر منفی دارد.

نتایج تحقیقات روی نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در مورد کاهش خواص اشتعال‌پذیری مؤثرتر از نانولوله‌های کربنی چنددیواره عمل می‌کنند. ابعاد نانولوله کربنی نیز روی خواص اشتعال‌پذیری مؤثر است. تحقیقات نشان داد که نانولوله‌های کربنی زمان افروزش را به تأخیر می‌اندازد درحالی‌که میزان گرمای آزاد شده تغییری نمی‌کند. چنین رفتارهایی به‌وسیله واکنش‌پذیری شیمیایی گونه‌های رادیکالی حاضر در سطح یا انتهای نانولوله‌های کربنی چنددیواره شکسته شده در طی فرآیند احتراق توجیه می‌شود. مطالعاتی در مورد PP/MWNT انجام شده و این نتیجه حاصل شده است که رفتار دیرسوزی این پلیمر در نتیجه‌ی دو فرآیند فیزیکی است:

همانند Nanoclays ساختار شبکه‌ای، روی نانوکامپوزیت تشکیل شده که این لایه‌ی شبکه‌ای به‌عنوان پوشش عمل کرده و تابش ورودی را مجدداً به فاز گاز برمی‌گرداند؛ بنابراین میزان تخریب گرمایی پلیمر کاهش می‌یابد.

حضور CNTs هدایت گرمایی پلیمر را افزایش می‌دهد. در نتیجه زمان افروزش و PHRR افزایش می‌یابد. کمترین میزان گرمای آزاد شده در مورد نمونه‌ی حاوی ۱ wt% MWNT حاصل شد که به دلیل توازن بین هدایت گرمایی پلیمر و اثرات پوششی برمی‌گردد.

۳-۶-۵- نانوکامپوزیت‌های پلیمر/ C_{60}

برای اولین بار در سال ۱۹۹۱ کروسیک و همکارانش، ظرفیت جذب بسیار بالای رادیکال‌های آزاد توسط C_{60} را گزارش دادند [۱۶]. یک مولکول C_{60} می‌تواند حداقل ۳۴ رادیکال را جذب کند. از آنجایی‌که که تخریب و احتراق پلی‌اولفین‌ها با مکانیسم β -scission زنجیره‌ی رادیکالی همراه است، C_{60} روی رفتار تخریب‌گرمایی و احتراق پلی‌اولفین‌هایی مانند PP مؤثر است.

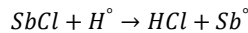
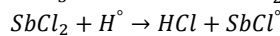
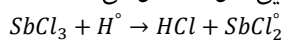
مقادیر اندک C_{60} می‌تواند باعث بهبود قابل‌توجه پایداری گرمایی شود و بهسازی پایداری گرمایی حتی از clay و CNTs نیز بهتر است. C_{60} به‌طور قابل‌توجهی زمان افروزش را زیاد کرده و میزان پیک رهایش گرما (PHRR) را کم می‌کند. با اضافه کردن ۱ wt% از C_{60} میزان PHRR به مقدار ۴۲٪ کاهش می‌یابد. بهبود پایداری گرمایی و دیرسوزی به خاصیت گیراندازی رادیکال‌های آزاد و

مثال الحاق ۱۰٪ متیل-فتیل‌پلی‌سایلوکسان به پلی‌تترامیلین اترگلیکول-b-پلی‌آمید ۱۲ (PTME-b-PA) منجر به ۷۰٪ کاهش در PHRR هنگام آزمایش گرماسنجی مخروطی می‌شود [۱۸]. به‌علاوه، POSS می‌تواند به‌عنوان پخش‌کننده‌ی فلز عمل کند؛ در واقع ممکن است که یک اتم فلزی در گوشه ساختار نانوقفسی POSS قرار بگیرد. نشان داده شده است که نانوذرات POSS حاوی فلز در غلظت‌های کم (۱ wt%) به‌طور قابل‌توجهی تولید زغال در PP را افزایش می‌دهد. تشکیل زغال به‌وسیله‌ی واکنش کاتالیزوری هیدروژن‌زدایی به‌وسیله‌ی POSS حاوی فلز توجیه می‌شود. با این‌حال، در بعضی آزمایشات POSS حاوی فلز، افزایش اشتعال‌پذیری با کاهش مقدار LOI به اثبات رسیده است.

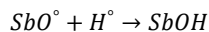
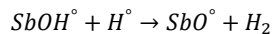
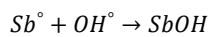
۶- اثر همیاری

به‌طورکلی، مواد دیرسوز در پلیمرها اضافه می‌شوند تا زمان افروزش را زیاد کنند، توانایی خودخاموش‌سازی را افزایش دهند، میزان گرمای آزاد شده طی احتراق کاهش یابد و از تشکیل قطرات اشتعال‌پذیر جلوگیری شود. براین‌اساس لازم است که سیستم دیرسوزی براساس چند نوع ماده دیرسوز تهیه کنیم. مفهوم همیاری به معنی بهینه‌کردن فرمولاسیون عامل دیرسوز و افزایش کارایی دو یا چند ماده افزودنی است. اثر همیاری هنگامی حاصل می‌شود که سطح کارایی مخلوطی از افزودنی‌ها ($x+y=1$) برای $xA+yB$ خاصیت موردنظر، بیشتر از مقدار پیش‌بینی‌شده برای ترکیب خطی اثر منفرد هر افزودنی باشد. دو مورد از معروفترین اثرات همیاری، همیاری هالوژن با آنتیموان و فسفر با نیتروژن است. عملکرد دیرسوزی فاز گازی مواد افزودنی هالوژن‌دار، با افزایش اکسیدآنتیموان (Sb_2O_3) افزایش می‌یابد. اکسیدآنتیموان با هیدرواسیدهای (HCl, HBr) تولید شده به‌وسیله‌ی دیرسوزهای هالوژن‌دار واکنش داده و تشکیل اکسی‌هالید آنتیموان می‌دهد که از هیدرواسید، بسیار سنگین‌تر است و زمان اقامت در شعله را افزایش می‌دهد. همه‌ی این اکسی‌هالیدها منجر به تشکیل $SbCl_3$ یا $SbBr_3$ می‌شوند که به‌عنوان

رباینده رادیکال‌هایی مثل H° عمل می‌کنند.



به‌علاوه، اکسید آنتیموان و Sb° نیز در فرآیند ربایش رادیکال‌ها شرکت می‌کنند.



۷- شرایط انتخاب مواد دیرسوز:

شرایط انتخاب مواد دیرسوز بر اساس موارد زیر است:

کارایی نوع خاصی از مواد دیرسوز در سیستم پلیمری

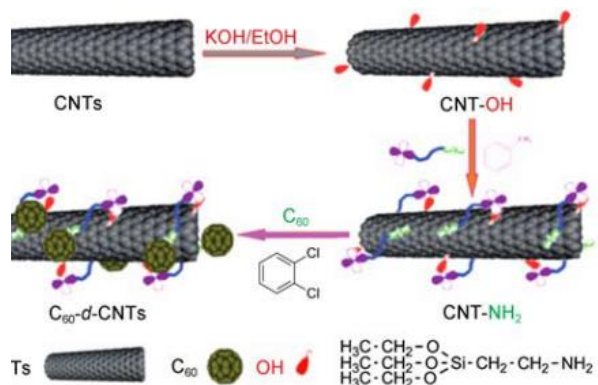
خاص

شرایط تشکیل پلیمر

سازگاری و توانایی حفظ خواص فیزیکی با ارزش

برآورد هزینه

۸- نتیجه‌گیری:



شکل ۱۴. روش سنتز نانولوله‌های کربنی با شاخه جانبی-C₆₀ (C₆₀-d-CNTs) [۱۶].

C_{60} می‌تواند بسیاری از رادیکال‌های آزاد تولید شده از تخریب زنجیره‌ی پلیمری را دفع کند. اثر خاموش‌سازی C_{60} ، سرعت احتراق را کند می‌کند. از سوی دیگر، به‌دلیل برهم‌کنش C_{60} و رادیکال‌های آزاد، ویسکوزیته‌ی مذاب افزایش می‌یابد؛ بنابراین به‌دلیل افزایش ویسکوزیته مذاب، انرژی و زمان بیشتری برای انتشار به بیرون قطعات مولکولی کوچک نیاز می‌شود و میزان رهایش گرمای نانوکامپوزیت پلیمری کاهش می‌یابد. برخلاف مکانیسم دیرسوزی خاک‌رس و CNTs، عملکرد دیرسوزی C_{60} هم در فاز جامد (اثر روی ساختار شبکه‌ای) و هم در فاز گاز (اثر تله‌گذاری رادیکال‌های آزاد) اتفاق می‌افتد.

۵-۴-۶-۵- سایلوکسان

سایلوکسان الیگومری چندوجهی (POSS)، یک نانوقفس سیلیکا مانند معدنی ($(RSiO_{1.5})_n$) است که توسط ۸ گروه آلی احاطه شده است؛ این گروه‌ها در گوشه‌های سایلوکسان برای افزایش سازگاری در بین پلیمرهای آلی، قرار داده شده است. در واقع مکانیسم واکنش، بدین‌صورت است که POSS تخریب شده و در طی احتراق به سطح ماده مهاجرت می‌کند و تشکیل یک لایه سرامیکی می‌دهد. این لایه از نفوذ اکسیژن و انتشار گرما در پلیمر ممانعت به‌عمل می‌آورد. از آنجاییکه با احتراق چنین کامپوزیت پلیمری، POSS به‌عنوان یک پیش‌ماده عمل کرده و در دمای بالا، مواد سرامیکی پایدار در برابر گرما را تولید می‌کند؛ این نانوقفس‌های معدنی به‌عنوان ترکیبات پیش‌سرامیکی معروفند.

دو نوع POSS برای خواص دیرسوزی مطالعه شده است:

هشت گروه R یکسان (R = متیل، فنیل، ایزوبوتیل،

ایزواکتیل)

هفت گروه R یکسان و یک گروه R' مثل استر، سیلان،

ایزوسیانات، متاکریلات، الکل، اپوکسید یا آمین

دامنه‌ی وسیع گروه R و R'، استفاده‌ی انتخابی POSS را براساس طبیعت شیمیایی ماتریس پلیمری امکان‌پذیر می‌سازد. عاملیت گروه R' نسبتاً سازگاری بین نانوقفس‌های پخش‌شده و پلیمر را بهبود می‌بخشد؛ بلکه پیوند جانبی زنجیره پلیمری یا شروع واکنش‌های پلیمرزاسیون از سطح POSS را امکان‌پذیر می‌سازد. الحاق POSS در پلیمر، هم ویسکوزیته و هم خواص مکانیکی پلیمر مذاب را بهبود می‌دهد. همچنین با کاهش مقدار گرمای آزاد شده هنگام احتراق، در پایداری گرمایی مؤثر است. به‌عنوان



10. K. K. Shen in: G. L. Nelson and C.A. Wilkie, Eds., *Fire and Polymers: Materials and Solutions for Hazard Prevention*. ACS Symposium Series, Vol. 797. American Chemical Society, Washington, DC, 2001 pp. 228-239.
11. P. Georlette, in: A.R. Horrocks and D. Price, Eds., *Fire Retardant Materials*. Woodhead Publishing, Cambridge, England, (2001) 264.
12. B. Schartel, *Materials*. 3 (2010), 4710.
13. L. Costa, G. Camino, D. Luda, P. Cortemiglia, *Fire and Polymers*, 425, ACS Symposium, Washington DC, 1990.
14. M. Iji, S. Serizawa, *Polym. Adv. Technol.* 9 (1998) 593.
15. M. A. HaiYun, S. PingAn, F. ZhengPing, *SCIENCE CHINA Chemistry*, 54 (2011), 302.
16. P. J. Krusi, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science*, 1991, 254 (5035) 1183.
17. 1. P. Song, Y. Zhu, L. Tong, Z. Fang, *Nanotechnology*, 19 (2008) 22.
18. T. Kashiwagi, J. W. Gilman, in: A.F. Grand, C.A. Wilkie (Eds.), *Fire retardancy of polymeric materials*, 10, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.

در دنیایی که مواد پلاستیکی به‌طور فزاینده‌ای در حمل و نقل، ساختمان و... استفاده می‌شوند. پیشگیری از آتش‌سوزی يك مسئله مهم است. درحالی‌که استفاده از بعضی سیستم‌ها مثل ترکیبات هالوژن‌دار، به دلیل اثرات محیطی محدود می‌شود؛ دیگر سیستم‌ها، مثل استفاده از مقادیر کم نانوذرات یا اثرات همیاری دیرسوزی از خانواده‌های مختلف نتایج امیدوارکننده‌ای را ارائه می‌دهد. از بین افزودنی‌های بدون هالوژن دیرسوز، ترکیبات حاوی نیتروژن و فسفر به‌خصوص در پلیمرهای حاوی اکسیژن و نیتروژن و همچنین افزودنی‌های سیلیکون‌دار بسیار مفید می‌باشند. با توجه به وسعت تنوع ماتریس‌های پلیمری در دسترس، راه‌حل واحدی برای اشتعال‌پذیری مواد و پایداری در برابر آن وجود ندارد. به‌رحال با ظهور تکنیک‌های جدیدی مثل گرماسنجی مخروطی، TGA-EGA یا مطالعات تبدیل‌کردن به گاز، تحقیقات در زمینه دیرسوزی مواد، به‌صورت تجربی صورت نمی‌گیرد و فهم بسیار بهتری از پدیده‌هایی مثل اشتعال‌پذیری و چگونگی مقابله با آن از طریق مطالعات علمی صورت می‌گیرد و انتخاب بهتر افزودنی مناسب برای تولید پلیمرهای مقاوم را امکان‌پذیر می‌سازد.

۵. منابع

1. Y. Shirai; AJ, Osgood; Y, Zhao; KF, Kelly; JM, Tour; *Directional Control in Thermally Driven Single-Molecule Nanocars*. *Nano Letters* 5 (11):2330-2334, 2005.
1. J. H. Troitzsch, in: *Flame Retardants 2000*. Interscience Communications, London, 2000, pp. 177-184.
2. A. B. Morgan; C. A., Wilkie; *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Copyright@ John Wiley & Sons, 2007, ISBN: 978-0-471-73426-0.
3. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois, *Materials Science and Engineering R*, 63 (2009) 100.
4. M. M. Hirschler, in: A. F. Grand and C.A. Wilkie, Eds., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 27-79.
5. C. P. Fenimore, F. J. Martin, *Mod. Plast.* 44 (1966) 141.
6. C. Huggett, *Fire Mater.* 4 (1980) 61.
7. E. A. Woycheshin, I. Sobolev, J. Fire. Retardant. Chem. 2 (1975) 224.
8. W. E. Horn, in: A.F. Grand and C.A. Wilkie, Eds., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 285-352.
9. Y. Sawada, J. Yamaguchi, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani, M. Kato, *Thermochim. Acta* 33 (1979) 127.