Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 36, No. 1, 73-86
April-May 2023
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3357.2218

Fire Performance of Intumescent Flame Retardant/ Nanosilica/Thermoplastic Polyurethane Composite: A Study on Synergism

Leila Taghi-Akbari[1], Mohammad Reza Naimi-Jamal[1*], Shervin Ahmadi[2]

1. Research Laboratory of Green Organic Synthesis and Polymers, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Postal Code 16846-13114, Tehran, Iran
2. Department of Plastic Processing and Engineering, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 3 March 2023, accepted: 3 July 2023

ABSTRACT

Hypothesis: The aim of this research is to improve the fire behavior of thermoplastic polyurethane (TPU) using an intumescent flame retardant system (IFR) and nanosilica as a synergistic agent.
Methods: A three-component IFR system consisting of ammonium polyphosphate (APP), melamine polyphosphate (MPP), and pentaerythritol (PER) was added to TPU by melt mixing. The flammability of the TPU-IFR was evaluated by UL-94 vertical burning test and the efficiency of the IFR was investigated by cone calorimetry test (CCT). A nanosilica as a synergist with low loading was added to the TPU-IFR composite, and fire properties were investigated. Thermal stability and char morphology were investigated by thermal analysis and scanning electron microscopy, respectively.
Findings: The results show that the IFR system is effective with a significant decrease of 62.6% in peak heat release rate (PHRR) and 58.3% in peak smoke production rate (PSPR). By incorporation of 0.5% (by wt) nanosilica into TPU-IFR, there are decreases in PHRR and PSPR by 75.0% and 79.2%, respectively, compared to the original TPU, while the dripping is removed. This has confirmed the effective synergism of nanosilica in enhancing the flame retardancy of TPU-IFR. Further, the amount of residual char has reached 31.2% and 58.9% for TPU-IFR and TPU-IFR-nanosilica, respectively, compared to 6.2% in a neat TPU. Both TPU composites have reached V0 grade in UL-94 test. FE-SEM shows an integrated compact char in IFR-TPU-nanosilica, while there are small holes in the char structure of IFR-TPU. Thermogravimetry analysis (TGA) has shown enhanced thermal stability in the two TPU composites by formation of a carbon layer as a thermal barrier during burning. This work introduces an efficient intumescent flame retardant system for improving the fire behavior of TPU which can significantly enhance the fire safety of TPU by a low loading of nanosilica as a synergist.

Keywords:
intumescent flame retardant,
nano-silica,
synergistic agent,
thermoplastic polyurethane,
cone calorimeter

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: naimi@iust.ac.ir

Please cite this article using:
Taghi-Akbari L., Naimi-Jamal M.R., Ahmadi S., Fire Performance of Intumescent Flame Retardant/Nanosilica/Thermoplastic Polyurethane Composite: A Study on Synergism, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 73-86, 2023.

مقاله پژوهشی

عملکرد در برابر آتش کامپوزیت پلی‌یورتان گرمانرم با تاخیرانداز شعله-تورمی و نانوسیلیکا: مطالعه هم‌افزایی

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی وششم، شماره ۱،
صفحه ۸۶-۷۳، ۱۴۰۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3357.2218

لیلا تقی اکبری[۱]، محمدرضا نعیمی جمال[۱*]، شروین احمدی[۲]

۱- تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، کدپستی ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶
۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند پلیمرها، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۱۲، پذیرش ۱۴۰۲/۴/۱۲

چکیده

فرضیه: هدف از این پژوهش، بهبود رفتار در برابر آتش پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) با افزودنی‌های تأخیرانداز شعله-تورمی (IFR) و نانوذره سیلیکا به‌عنوان عامل هم‌افزاست.

روش‌ها: سامانه شعله-تورمی متشکل از آمونیوم پلی‌فسفات (APP)، ملامین پلی‌فسفات (MPP) و پنتااریتریتول (PER) با روش اختلاط مذاب به TPU افزوده شد. اشتعال‌پذیری کامپوزیت با آزمون سوختن عمودی UL-94 و کارایی نانوسیلیکا با آزمون گرماسنجی مخروطی ارزیابی شد. سپس، نانوسیلیکا با درصد وزنی بسیار کم به‌عنوان هم‌افزا به کامپوزیت TPU-IFR افزوده و خواص آتش بررسی شد. پایداری گرمایی و ساختار زغال پس از سوختن به‌ترتیب با تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) و میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج آزمون‌ها، اثربخشی سامانه IFR را با کاهش شایان توجه حداکثر شدت تولید دود (PSPR) و شدت رهایش گرما (PHRR) به‌ترتیب ۵۸/۳ و ٪۶۲/۶ نشان داد. افزودن ٪۰/۵ وزنی نانوسیلیکا به‌عنوان عامل هم‌افزا به سامانه TPU-IFR، سبب کاهش ٪۷۵/۰ در PHRR و ٪۷۹/۲ در PSPR نسبت به TPU مرجع و حذف شره مذاب شد. این نتیجه، هم‌افزایی مؤثر نانوسیلیکا را در تقویت تأخیراندازی شعله TPU-IFR تأیید کرد. هر دو کامپوزیت در آزمون UL-94 به درجه V0 دست یافتند. بازده زغال از ٪۶/۲ در TPU به ٪۳۱/۲ در TPU-IFR و ٪۵۸/۹ در نانوکامپوزیت TPU افزایش یافت. بررسی ساختار زغال با میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)، وجود ساختار فشرده و یکپارچه را در نانوکامپوزیت TPU نشان داد، در حالی که زغال حاصل از سوختن TPU-IFR، ساختاری حفره‌دار داشت. تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) افزایش پایداری گرمایی در هر دو کامپوزیت TPU را با تشکیل زغال به‌عنوان سد گرمایی تأیید کرد. پژوهش حاضر، سامانه تأخیرانداز شعله-تورمی کارآمدی را در بهبود رفتار TPU در برابر آتش معرفی می‌کند که با افزودن مقدار بسیار کم نانوسیلیکا به‌عنوان هم‌افزا، ایمنی آن در برابر آتش به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی
تأخیرانداز شعله-تورمی،
نانوسیلیکا،
عامل هم‌افزا،
پلی‌یورتان گرمانرم،
گرماسنج مخروطی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
naimi@iust.ac.ir

مقدمه

پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) کوپلیمر خطی متشکل از قطعه‌های نرم و سخت قطبی است که به‌دلیل خواص مکانیکی عالی، انعطاف‌پذیری، مقاومت شیمیایی و مقاومت سایشی و دمای کارکردی مناسب، به‌عنوان گرمانرم پرکاربرد مهندسی با خواص الاستومری در صنایع مختلف مثل صنعت حمل‌ونقل، هوافضا، سیم و کابل کاربرد گسترده دارد [۱،۲].

با وجود این، TPU مانند بسیاری از مواد پلیمری، به‌دلیل اشتعال‌پذیری، آزادسازی مقادیر زیادی گرما و دود و شره‌کردن مواد مذاب [۳]، عملکرد ضعیفی در برابر آتش دارد که سبب محدودیت کاربرد آن به‌ویژه در زمینه‌هایی می‌شود که به عملکرد در برابر آتش قابل قبول از نظر مقرراتی نیاز دارند. به‌همین دلیل در دو دهه اخیر، پژوهش‌های گسترده برای بهبود خواص اشتعالی TPU با استفاده از انواع مواد نانوسیلیکا کارا و سازگار با محیط‌زیست به‌صورت واکنشی یا افزودنی انجام شده است [۴،۵]. از سوی دیگر، در حال حاضر جنبه زیست‌محیطی کاربرد نانوسیلیکاها مدنظر قرار گرفته است. از این‌رو، استفاده از افزودنی‌های تأخیرانداز شعله بدون هالوژن مثل هیدروکسیدهای فلزی، ترکیبات آلی فسفر و نانوسیلیکاهای شعله-تورمی (IFR) برای بهبود عملکرد کامپوزیت‌های TPU در برابر آتش کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند [۶،۷]. ترکیبات فسفردار از جمله نانوسیلیکاهای مؤثر و دوستدار محیط‌زیست هستند که می‌توانند تشکیل زغال حین سوختن پلیمرها را سرعت بخشند [۸]. این ترکیبات به‌ویژه در سامانه‌های نانوسیلیکای شعله-تورمی (IFR) وارد می‌شوند که امروزه بسیار مورد توجه قرارگرفته‌اند. سامانه IFR به‌دلیل بازده زیاد نانوسیلیکا، انتشار کم دود و گازهای سمی و محدودکردن شره‌کردن قطره‌های مذاب، چشم‌اندازی امیدوارکننده در بهبود خواص آتش TPU فرارو نهاده است [۹]. به‌طور کلی، IFR از سه جزء اصلی شامل منبع اسیدی مانند آمونیوم پلی‌فسفات، عامل زغال‌ساز مانند پنتااریتریتول (PER) و عامل تولید گاز مانند ملامین تشکیل شده است [۱۰]. Toldy و همکاران [۱۱] با واردکردن انواع IFR تک‌جزئی تجاری در TPU به این نتیجه رسیدند که برای دستیابی به درجه اشتعال‌پذیری V-0 در آزمون UL-94، به حدود ٪۲۰ وزنی IFR نیاز است. یکی از افزودنی‌های نانوسیلیکایی بسیار مؤثر برای TPU، آمونیوم پلی‌فسفات (APP) است که به‌طور گسترده در انواع ماتریس پلیمری استفاده می‌شود [۱۲]. مطالعات نشان داده است، APP نمی‌تواند به‌تنهایی نانوسیلیکای مؤثر باشد [۱۳] و ممکن است، ترکیبی از افزودنی‌های نانوسیلیکایی برای دستیابی به تأخیراندازی قابل قبول در شعله مورد نیاز باشد. یکی از راهبردهای مؤثر، استفاده از عوامل هم‌افزا مانند الیاف کربن، نانوسیلیکا و گرافن در کنار سامانه IFR به‌عنوان تأخیرانداز شعله و فرونشاننده دود است [۳،۱۴] که برتری مهم آن‌ها درصد وزنی بسیار کم افزودنی و نیز بهبود نانوسیلیکایی و فرونشانی گرما و دود است. یکی از مهم‌ترین عوامل هم‌افزای نانوسیلیکایی کارآمد، نانوسیلیس است که کاربرد آن در نانوسیلیکاهای شعله-تورمی و هیدروکسیدی گزارش شده است [۱۵،۱۶]. ذرات نانوسیلیکا در گستره اندازه ذره ۵۰ mm^2/g تا ۴۰۰ mm^2/g وجود دارند. در نانوسیلیکا مساحت سطح بر واحد جرم زیاد است و می‌تواند تماس فیزیکی قوی با پلیمر برقرار کند [۱۷]. Chen و همکاران [۱۰]، اثر هم‌افزایی سیلیکای دودی را بر APP و ملامین (به‌عنوان IFR) بر خواص اشتعالی پلی‌بوتیلن سوکسینات (PBS) مطالعه کردند. آن‌ها از روش اختلاط مذاب برای افزودن تأخیرانداز استفاده کردند. نتایج آزمون‌های اشتعال‌پذیری، خواص تأخیراندازی شعله عالی را به‌همراه حذف شره‌کردن مذاب نشان داد. در این بررسی سازوکار تأخیراندازی شعله با سیلیکای دودی بدین صورت بیان شده است که سیلیکای دودی با مساحت سطح بزرگ و چگالی کم می‌تواند با تجمع روی سطح نمونه به‌عنوان لایه عایق گرمایی عمل کند و نیز غلظت پلیمر را در نزدیکی سطح کاهش دهد. همچنین بیان شده است، سیلیکا با تشکیل اتصال‌های عرضی و ایجاد پیوند هیدروژنی قوی با پلیمر به تشکیل شبکه سه‌بعدی پایدار در لایه زغالی منجر می‌شود. از طرفی، با افزایش گران‌روی مذاب با گذشت زمان، شره‌کردن مذاب و خروج محصولات گازی ناشی از تخریب را کاهش می‌دهد. در این مطالعه، اثر نانوسیلیکاها بر پارامترهای گرما و دود حین سوختن گزارش نشده است.

Fanglong و همکاران [۱۸] اثر هم‌افزایی نانوسیلیکا بر سامانه تأخیرانداز شعله-تورمی شامل APP/MPP/PER را برای بهبود رفتار در برابر آتش منسوجات سلولوزی به‌کار گرفتند. یافته‌ها نشان داد، نانوسیلیکای به‌کاررفته با وجود بهبود خواص آتش، سبب کاهش پایداری گرمایی نمونه پارچه پنبه‌ای شد. همچنین مشخص شد، بازده زغال در نمونه‌های دارای نانوسیلیکا در مقایسه با نمونه بدون آن بیشتر بود. اثر تأخیراندازهای IFR شامل APP/MPP/PER (با مقدار وزنی کل ٪۲۵) بر کندسوزشدن اسفنج فنولی فقط با استفاده از شاخص اکسژن حدی (LOI) و تجزیه گرماوزن‌سنجی مطالعه شد [۱۹] و پارامترهای دود و گرمای ناشی از سوختن گزارش نشد. با وجود این، کارایی زیاد سامانه IFR به‌عنوان تأخیرانداز مؤثر تأیید شد. Zhang و همکاران [۲۰] اثر هم‌افزایی نانوسیلیکا بر دی‌سیکلوهگزنیل آلومینیم هیپوفسفیت (ADCP) را در بهبود خواص آتش و تأخیراندازی PA66 مطالعه کردند. یافته‌ها نشان داد، نانوسیلیکای افزوده‌شده باعث

بهبود تأخیراندازی در فاز چگال و در پی آن، سبب افزایش کیفیت و کارایی لایه زغال در جلوگیری از ورود گرما، گازهای اشتعال‌پذیر و اکسیژن به منطقه شعله می‌شود.

پژوهش حاضر، با هدف معرفی سامانه کارآمد تأخیرانداز شعله-تورمی شامل APP/MPP/PER با ٪۲۱ وزنی APP و نسبت وزنی برابر MPP و PER (٪۵ وزنی از هریک)، و نانوسیلیکا به‌عنوان عامل هم‌افزای مؤثر در فرونشانی هم‌زمان شعله و دود و کاهش یا حذف شره‌کردن قطره‌های مذاب حین سوختن TPU، تا حد ممکن، انجام شد. به‌همین منظور سامانه تأخیرانداز شعله-تورمی (IFR) با روش اختلاط مذاب به TPU افزوده شد. خواص آتش کامپوزیت‌های TPU-IFR با آزمون‌های اشتعال‌پذیری UL-94 و گرماسنجی مخروطی ارزیابی شد. ساختار زغال باقی‌مانده با میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) بررسی شد. افزون بر این، از تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA)، به‌منظور بررسی اثر افزودنی‌های نانوسیلیکا بر فرایند تخریب گرمایی TPU استفاده شد. بر اساس مطالعات نویسندگان، سامانه IFR پیشنهادشده در پژوهش حاضر تا به حال برای TPU به‌کار گرفته نشده ضمن اینکه اثر نانوسیلیکا بر کاهش گرما و دود آزادشده طی سوختن و افزایش کارایی این نوع نانوسیلیکای شعله-تورمی ارزیابی نشده است.

تجربی

مواد

پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) بر پایه پلی‌استر (Estane® 58277) از منبع تجاری Lubrizol تهیه شد که برخی از خواص مکانیکی آن در جدول ۱ آمده است. آمونیوم پلی‌فسفات (APP) از شرکت Clariant، ملامین پلی‌فسفات (Melapur 200) (MPP) از شرکت BASF و پنتااریتریتول (PER) از Merck تهیه شدند. نانوسیلیکا با اندازه متوسط ذرات ۵۰ nm و سطح ویژه ۲۲۵-۱۷۵ m^2/g از شرکت Wacker خریداری شد.

جدول ۱- برخی از خواص مکانیکی TPU.

Table 1. Some mechanical properties of TPU.

Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (Shore A)
39±1	580±3	85±1.5

دستگاه‌ها و روش‌ها

آماده‌سازی نمونه

پیش از انجام آزمون، TPU درون آون خلأ در دمای ۸۰°C ، به‌مدت ۱۲ h و اجزای IFR (APP، MPP و PER) در دمای ۱۰۰°C، به‌مدت ۱۰ h خشک شدند. سپس، اجزای IFR مخلوط شدند. برای تهیه آمیزه TPU-IFR مقدار معینی از TPU در مخلوط‌کن ذوب شد و سامانه IFR در دمای ۱۷۵°C با سرعت چرخش ۴۰ rpm به‌مدت ۶ min به آن اضافه شد. نانوسیلیکا (N-Si) با TPU-IFR با سرعت چرخش ۷۰ rpm به‌مدت ۵ min مخلوط شد. فیلم فشرده از آمیزه‌های نهایی با پرس گرم تهیه شد. ضخامت نمونه‌ها حدود ۳ mm بود. فرمول‌بندی کامپوزیت‌های TPU در جدول ۲ آمده است.

اندازه‌گیری‌ها و تعیین مشخصه‌ها

اشتعال‌پذیری UL-94

آزمون سوختن عمودی UL-94، با دستگاه مدل CZF-2 ساخت چین بر اساس روش آزمون استاندارد ASTM D3801 روی نمونه‌هایی با ابعاد ۱۳۰×۱۳×۳ mm انجام شد.

گرماسنجی مخروطی

آزمون گرماسنجی مخروطی با Dual Cone Calorimeter ساخت شرکت FTT انگلستان طبق استاندارد بین‌المللی ISO 1-5660 و استاندارد ملی ۱-۷۲۷۱ انجام شد. در این آزمون شدت (مقدار و سرعت) رهایش گرما اندازه‌گیری می‌شود. آزمون بر اساس اصل اکسیژن مصرف‌شده طراحی شده است. معلوم شد، بیشتر سوخت‌ها به‌ازای هر کیلوگرم اکسیژن مصرفی تقریباً ۱۳/۱ MJ انرژی تولید

جدول ۲- فرمول‌بندی کامپوزیت‌های TPU دارای تأخیرانداز شعله.

Table 2. Formulations of the flame retardant TPU composites.

Samples	TPU (wt%)	APP (wt%)	MPP/PER (wt%)	Nano-silica (wt%)	UL-94 Rating
TPU	100	0	0	0	NR[1]
TPU-IFR	69	21	5:5	0	V0
TPU-IFR-N-Si	68.5	21	5:5	0.5	V0

1. No Rating.

می‌کنند. بنابراین، ارزیابی شدت رهایش گرما (HRR) بر این مبناست که اکسیژن مصرف‌شده طی سوختن، متناسب با گرمای آزاد شده است. افزون بر شدت و کل رهایش گرما، کاهش جرم، زمان افروزش، مقدار و شدت تولید دود و گازهای سمی کربن مونوکسید (CO) و کربن دی‌اکسید (CO_2) نیز ارزیابی می‌شوند [۲۱]. نمونه با ابعاد mm^2 ۱۰۰×۱۰۰ در معرض شار گرمایی تابشی معین kW/m^2 ۱۰۰-۰ قرار می‌گیرد. معمولاً از شار گرمایی kW/m^2 ۵۰ برای شبیه‌سازی نتایج در آزمون مقیاس بزرگ استفاده می‌شود. در مطالعه انجام‌شده، ابعاد نمونه‌های آزمون mm ۳×۱۰۰×۱۰۰ بود. طبق شرایط استاندارد آزمون، هر نمونه در فویل آلومینیمی پیچیده شد و به‌صورت افقی در معرض شار گرمایی kW/m^2 ۵۰ قرار گرفت.

تجزیه گرماوزن‌سنجی

تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) برای ارزیابی پایداری گرمایی در دو جو نیتروژن و هوا از دمای محیط تا ۶۰۰°C و سپس از دمای ۶۰۰-۸۰۰°C با سرعت گرمایش ۲۰°C/min با دستگاه Mettler Toledo ساخت سوئیس انجام شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی

به‌منظور بررسی ساختارهای زغال باقی‌مانده پس از سوختن، تصویربرداری از سطوح زغال با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک با ولتاژ ۱۵ kV انجام شد. پیش از تصویربرداری، پوششی از طلا روی نمونه قرار داده شد.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

به‌منظور بررسی فراورده‌های حاصل از تخریب گرمایی در زغال باقی‌مانده پس از سوختن، طیف زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج زیرقرمز شرکت آمریکا Perkin Elmer مدل X -1720 و طیف بازتابی زیرقرمز (ATR) با دستگاه Bruker مدل EQUINOX55 ثبت شد.

نتایج و بحث

اشتعال‌پذیری بر اساس UL-94

نتایج آزمون اشتعال‌پذیری در حالت عمودی، UL-94، در جدول ۲ آمده است. طبق داده‌های جدول ۲، TPU مرجع در آزمون UL-94 هیچ درجه‌ای به‌دست نیاورد، زیرا، TPU به‌سرعت با چکیدن زیاد مشتعل و ذوب شد. افزودن سامانه تأخیرانداز IFR در نمونه TPU-IFR و هم‌افزایی نانوسیلیکا با IFR در نانوکامپوزیت TPU-IFR-N-Si باعث شد، در آزمون UL-94 درجه V-0 به‌دست آید. دلیل این موضوع (همان‌طور که در ادامه مشاهده می‌شود)، محدودشدن شره‌کردن مذاب، کاهش اشتعال‌پذیری و کاهش شدت رهایش گرمای ناشی از سوختن است که در مجموع موجب کاهش پیشروی شعله‌روی ماده می‌شود.

بررسی اثربخشی سامانه تأخیرانداز بر TPU با آزمون گرماسنجی مخروطی

گرماسنجی مخروطی، روش مفیدی در بررسی رفتار اشتعالی و ارزیابی پارامترهای گرمایی و دود مواد اشتعال‌پذیر در شرایط تهویه آزاد است [۲۲]. با تفسیر پارامترهای کلیدی گرمایی و دود حاصل از داده‌های گرماسنجی، امکان ارزیابی رفتار اشتعالی پلیمرها، مقدار اثربخشی تأخیراندازها و خطر آتش ناشی از سوختن آن‌ها با پیش‌بینی احتمال رسیدن به نقطه گرگرفتگی سراسری به‌کمک شبیه‌سازی نتایج حاصل از گرماسنجی وجود دارد. آزمون گرماسنجی، سهم به‌سزایی در پژوهش و توسعه مواد تأخیرانداز و بهبود عملکرد مواد در برابر آتش دارد [۲۳]. برخی از داده‌های مهم حاصل از آزمون گرماسنجی مخروطی شامل پارامترهای گرمایی و دود که به ارزیابی اثر تأخیرانداز کمک می‌کند، در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳- نتایج آزمون گرماسنجی مخروطی برای نمونه‌های TPU.

Table 3. Cone calorimetry test results of the TPU samples.

Samples	Thermal parameters			Smoke parameters		Residual mass (%)
	TTI (s)	PHRR ($kW.m^{-2}$)	THR ($MJ.m^{-2}$)	TSR ($m^2 m^{-2}$)	PSPR ($m^2 s^{-1}$)	
TPU	37	696.3	51.4	962.8	0.10	6.3
TPU-IFR	27	260.1	42.6	727.8	0.04	31.9
TPU-IFR-N-Si	30	174.4	27.3	282.2	0.02	58.9

پارامترهای گرمایی

زمان افروزش (TTI)

زمان افروزش، زمان آغاز پدیده سوختن، در شرایط آزمون است و پس از آن مقدار گرمای آزادشده ناشی از سوختن نمونه افزایش می‌یابد که سرعت این افزایش به رفتار اشتعالی نمونه در برابر آتش بستگی دارد. از داده‌های جدول ۳، مشخص است، زمان افروزش TPU-IFR و TPU-IFR-N-Si در مقایسه با TPU کوتاه‌تر می‌شود که به اثر تأخیرانداز شعله-تورمی و تخریب سریع آن برمی‌گردد و این موضوع سبب سرعت‌دادن تشکیل زغال و محافظت از پلیمر در لایه زیرین می‌شود. به‌عبارتی، تخریب زودهنگام و زغال‌شدگی به عملکرد بهتر کامپوزیت‌های TPU در برابر شعله کمک می‌کند [۲۴].

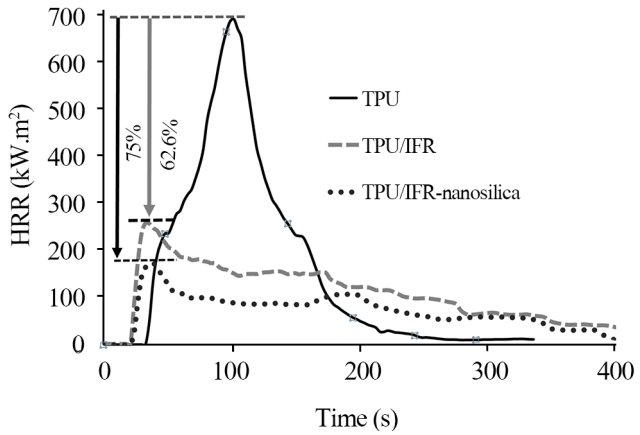
شدت رهایش گرما (HRR)

شدت رهایش گرما طی سوختن (مقدار و سرعت آزادشدن گرما)، مهم‌ترین پارامتر در ارزیابی عملکرد واکنش در برابر آتش است [۲۵]. منحنی‌های HRR نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، TPU پس از افروزش، به‌سرعت می‌سوزد و پیک تیز معادل با ۶۹۶/۳ $kW.m^{-2}$ در ثانیه ۱۰۲ که نمایانگر حداکثر شدت گرمای آزادشده طی سوختن است، به‌دست می‌آید. در کامپوزیت کندسوزشده TPU-IFR، حداکثر شدت رهایش گرما (PHRR)، ۲۶۰/۱ $kW.m^{-2}$ است که نسبت به TPU کاهش شایان توجهی (٪ ۶۲/۶) نشان داد. این موضوع به‌دلیل تخریب زودتر سامانه IFR در دمایی کمتر از دمای تخریب TPU است که تشکیل لایه زغال روی سطح پلیمر را سرعت می‌بخشد و به‌عنوان مانعی در جلوگیری از نفوذ گرما به لایه پلیمر زیرین عمل می‌کند.

در نمونه نانوکامپوزیت کندسوزشده دارای سیلیکا در کنار سامانه شعله-تورمی (TPU-IFR-N-Si)، مقدار PHRR به $kW.m^{-2}$ ۱۷۴/۱ کاهش می‌یابد که ٪۷۵ کاهش نسبت به TPU اولیه نشان می‌دهد و هم‌افزایی مؤثر نانوسیلیکا را تأیید می‌کند. کاهش شایان توجه گرما را می‌توان به این صورت تفسیر کرد که نانوسیلیکا با افزایش گران‌روی مذاب آمیزه، خروج گازهای گرماتجزیه‌ای (pyrolysis) را سخت‌تر کرده، آزادشدن گازهای اشتعال‌پذیر ناشی از فراورده‌های تخریب گرمایی را متوقف می‌کند [۲۶]. همچنین، تشکیل لایه زغال انبساط‌یافته محافظ باعث می‌شود تا پس از رسیدن به حداکثر رهایش گرما (که به‌مراتب کمتر از حداکثر رهایش گرمای نمونه شاهد TPU است)، شدت رهایش گرما کاهش می‌یابد و در منحنی نسبتاً ملایمی به سمت کاهشی پیش می‌رود. نوسان‌های نسبتاً کم در این منحنی‌ها به‌دلیل ماهیت فرایند سوختن، همرا با ترک‌های ناشی از تخریب‌های کوچک تدریجی لایه محافظ زغال و قرارگیری پلیمر زیرین (یا گازهای ناشی از گرماتجزیه) در معرض گرمای تابشی است [۲۷]، اگرچه در واقعیت اثر چندانی بر مقدار شدت رهایش گرما نداشته و فقط باعث نوسان‌های اندک در منحنی شده است.

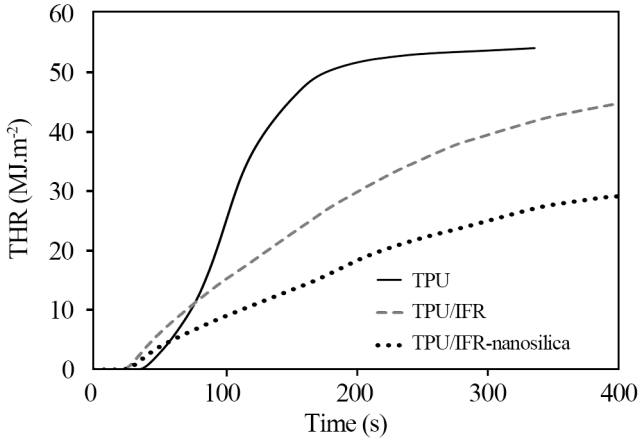
کل رهایش گرما (THR)

منحنی‌های کل گرمای آزادشده (THR) طی سوختن TPU و کامپوزیت‌های آن در شکل ۲ نشان داده شده است. مقدار THR برای TPU برابر با $MJ.m^{-2}$ ۵۱/۵ بیش از آمیزه‌های کندسوزشده است و برای نانوکامپوزیت TPU کمترین مقدار را دارد که به‌دلیل



شکل ۱- منحنی‌های شدت رهایش گرمای نمونه‌های TPU و کامپوزیت‌های TPU دارای تأخیرانداز شعله.

Fig.1. Heat release rate (HRR) curves for TPU and flame retardant TPU composites.



شکل ۲- منحنی‌های کل رهایش گرمای نمونه‌های TPU و کامپوزیت‌های TPU دارای تأخیرانداز شعله.

Fig. 2. Total heat release (THR) curves for TPU and flame retardant TPU composites.

محدودشدن انتشار گرما در اثر تشکیل لایه فشرده زغال روی سطح نمونه است.

کاهش جرم

داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهد، باقی‌مانده زغال ناشی از سوختن TPU در پایان آزمون گرماسنجی مخروطی فقط ٪۶/۳ است، زیرا پس از اشتعال به‌سرعت و با شره‌کردن قطره‌های مذاب به‌مقدار زیاد می‌سوزد. در حالی که حدود ٪۳۲ زغال در اثر سوختن TPU-IFR و ٪۵۸ زغال در پایان آزمون از TPU-IFR-N-Si باقی‌مانده است. لایه زغال انبساط‌یافته و یکپارچه که طی سوختن روی سطح TPU ایجاد می‌شود، یک مانع محافظ فیزیکی برای جلوگیری از انتقال گرما و جرم ایجاد می‌کند که می‌تواند نفوذ اکسیژن را به ماتریس پلیمر زیرین محدود کند. در نتیجه، فرایند گرماتجزیه مختل می‌شود و در پی آن، تجزیه گرماشیمیایی لایه زیرین و ترکیب گازهای ناشی از گرماتجزیه با اکسیژن به‌شدت کاهش می‌یابد.

در نانوکامپوزیت TPU، نانوسیلیکا با تجمع در سطح پلیمر می‌تواند باعث تقویت ساختار زغال غنی از کربن و فسفر، تشکیل‌شده در اثر واکنش سامانه تأخیرانداز شعله-تورمی (IFR) شود که به محافظت لایه زیرین و محدودکردن افت جرم کمک می‌کند. در نتیجه سیلیس در تشکیل و استحکام لایه محافظ کربن طی فرایند سوختن مؤثر است. این نتیجه با مطالعه Chen و همکاران هم‌خوانی دارد [۲۸]. آن‌ها دریافتند، سیلیکای دودی به‌عنوان عامل هم‌افزا با APP سبب کاهش شایان توجه گرما و دود آزادشده طی سوختن کامپوزیت TPU می‌شود. بررسی زغال با میکروسکوپی الکترونی نیز نشان داد، کیفیت زغال باقی‌مانده از کامپوزیت TPU با APP و سیلیکای دوده پس از آزمون گرماسنجی بهبود می‌یابد.

پارامترهای دود

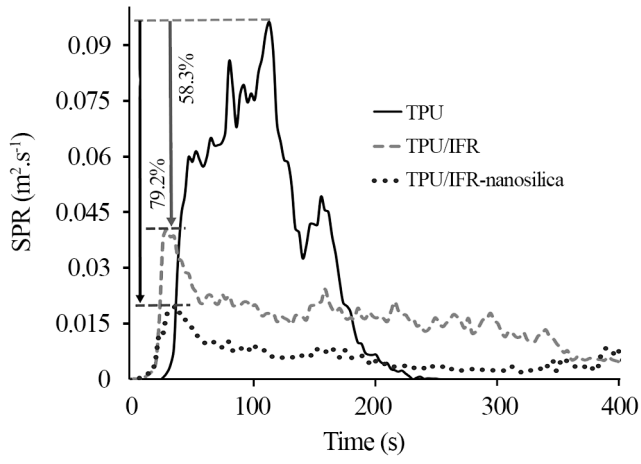
داده‌های مربوط به رهایش دود از گرماسنج مخروطی اطلاعات بیشتری برای درک بهتر واکنش در برابر آتش پلیمرها و کارایی نانوسیلیکاها ارائه می‌دهد. آمار نشان می‌دهد، در آتش‌سوزی‌های واقعی، علت تلفات آتش‌سوزی اغلب به استنشاق دود نسبت داده می‌شود، اما چنین تلفات آتش‌سوزی معمولاً ناشی از آتش‌سوزی‌هایی است که در مقیاس بسیار بزرگ (یعنی رهایش گرمای زیاد) رخ داده‌اند [۲۹]. تاری دید ناشی از دود در آتش‌سوزی برای فرار (یا نجات) ساکنان اختلال ایجاد می‌کند. این موضوع حتی در سوختن وسایل حمل‌ونقل عمومی نیز اهمیت ویژه‌ای دارد [۳۰]. افزون بر این، برخی از تأخیراندازها سبب تأخیر در اشتعال و کاهش رهایش گرما می‌شوند، اما می‌توانند باعث تولید دود سیاه و سمی شوند. بنابراین، ارزیابی اثر آن‌ها بر انتشار گرما و نیز تولید دود مهم است.

شدت تولید دود (SPR)

منحنی‌های شدت تولید دود (SPR) نمونه‌های آزمون در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. به‌وضوح مشاهده می‌شود، کاهش شایان توجهی در بیشینه مقدار SPR با اضافه‌شدن تأخیراندازهای شعله ایجاد شده است. در مقایسه با نمونه TPU، مقدار SPR در کامپوزیت‌های کندسوزشده TPU به‌طور شایان توجهی کاهش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت، سرعت تولید دود طی فرایند تشکیل زغال کاهش می‌یابد. به‌عبارتی، به‌دلیل محافظت پلیمر زیرین، روند انتشار گازهای قابل سوختن مختل می‌شود و مواد تشکیل‌دهنده دود کاهش می‌یابند. در نتیجه، IFR و نیز سامانه کارآمد IFR-N-Si سامانه افزودنی مؤثر برای فرونشانی دود در فرایند سوختن کامپوزیت‌های کندسوزشده TPU است. طبق داده‌های جدول ۳، حداکثر شدت تولید دود (PSPR) برای TPU، ۰/۱ m^2/s است، اما برای دو نمونه کامپوزیت و نانوکامپوزیت TPU کندسوزشده به‌ترتیب به‌مقدار ۰/۰۴ و ۰/۰۲ m^2/s رسیده است که کاهش چشمگیر ۵۸ و ٪۷۲ را نسبت به TPU نشان می‌دهد. به‌ویژه در نمونه دارای نانوسیلیکا که به‌دلیل اثر نانوسیلیکا در تشکیل لایه زغال مقاوم در برابر شعله، به‌طور محسوسی مقدار دود آزادشده کم می‌شود.

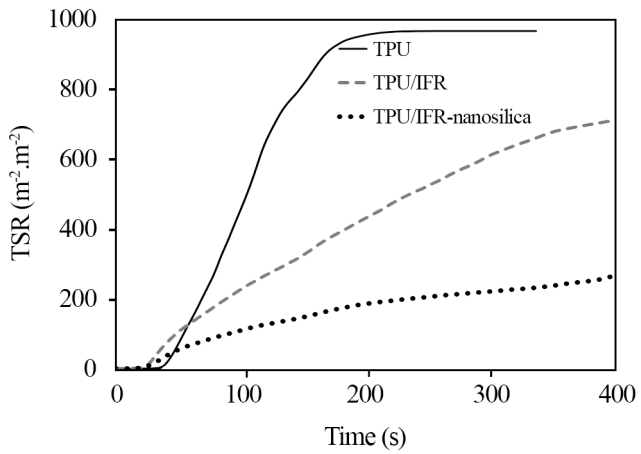
کل رهایش دود (TSR)

برای پارامتر کل دود آزادشده طی سوختن (TSR) نیز براساس داده‌ها



شکل ۳- منحنی‌های شدت تولید دود در نمونه‌های TPU و کامپوزیت‌های دارای تأخیرانداز شعله.

Fig. 3. Smoke production rate (SPR) curves for TPU and flame retardant TPU composites.



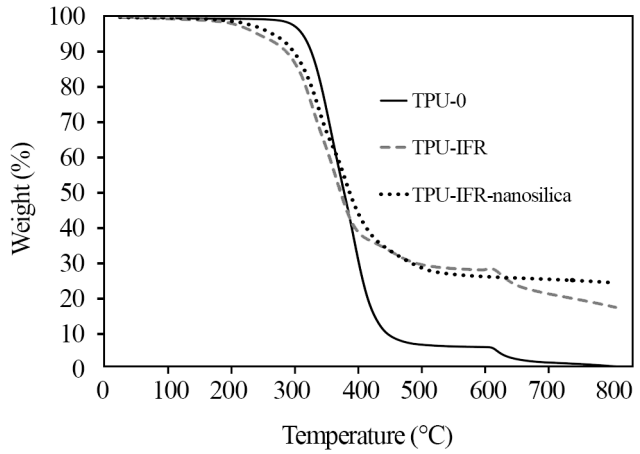
شکل ۴- منحنی‌های کل رهایش دود در نمونه‌های TPU و کامپوزیت‌های TPU دارای تأخیرانداز شعله.

Fig. 4. Total smoke release (TSR) curves for TPU and flame retardant TPU composites.

در شکل ۴، روند کاهشی مشابهی با افزودن سامانه تأخیرانداز و هم‌افزایی نانوسیلیکا مشاهده می‌شود. همان‌طور که داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهد، مقدار TSR در TPU و دو نمونه کندسوزشده با IFR و سیلیکا به‌ترتیب حدود ۹۶۳، ۷۲۸ و ۲۸۲ m^2/m^2 است که مقدار کاهش ٪۲۴ برای IFR و ٪۷۱ برای IFR/SiO_2 را نشان می‌دهد. بنابر داده‌های حاصل، نانوسیلیکا یک هم‌افزای خوب برای فرونشانی دود در سامانه TPU/IFR بوده است. دلیل اصلی این است که نانوسیلیکا روی سطح نمونه تجمع می‌یابد و به‌عنوان لایه عایق گرمایی عمل می‌کند. چگالی کم و مساحت سطح بزرگی نیز در واحد جرم دارد که می‌تواند تماس فیزیکی قوی بین افزودنی و پلیمر را افزایش دهد. در نتیجه با ایجاد سد گرمایی، انتشار گازهای گرماتجزیه‌ای و دود را مختل می‌کند [۱۰]. زیادبودن مساحت سطح نانوسیلیکا و تشکیل پیوند هیدروژنی با ماتریس پلیمری به انسجام زغال انبساط‌یافته تشکیل‌شده نیز کمک می‌کند که در بررسی شکل و ساختار زغال به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی درباره آن بحث می‌شود.

بررسی پایداری گرمایی

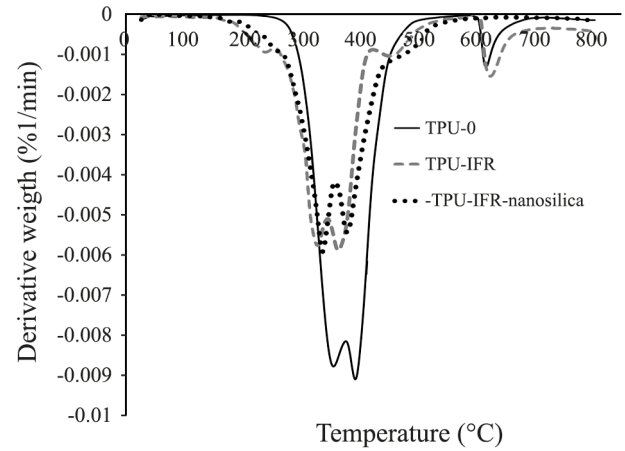
تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA/DTG) یکی از گسترده‌ترین روش‌های استفاده‌شده برای ارزیابی پایداری گرمایی مواد مختلف است. منحنی‌های TGA برای TPU و کامپوزیت‌های کندسوزشده آن در جو نیتروژن و هوا در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده و نتایج مربوط در جدول ۴ آمده است. برای TPU و آمیزه‌های آن، دما در



شکل ۵- منحنی‌های TGA برای TPU و کامپوزیت‌های TPU دارای تأخیرانداز شعله در جو نیتروژن و هوا.

Fig. 5. TGA curves for TPU and flame retardant TPU composites at N2/air.

٪۵ کاهش جرم به‌عنوان شروع تخریب ($T_{5\%}$) درنظر گرفته می‌شود. مرحله اول تخریب گرمایی TPU به شکستن زنجیرهای اصلی در قطعه سخت پلی‌یورتان (قسمت ایزوسیاناتی) و حذف ترکیبات فرار (مانند بخار آب، گاز آمونیاک و CO_2) مربوط است. مرحله دوم به حداکثر دمای کاهش وزن TPU مربوط است که در ۳۹۹/۷°C ظاهر می‌شود و به تخریب بیشتر پیوندهای C-C و C-O (در قطعه نرم) نسبت داده می‌شود [۳۱]. برای کامپوزیت‌های کندسوزشده، تخریب در دمایی کمتر نسبت به TPU آغاز می‌شود که به تخریب زودتر



شکل ۶- منحنی‌های DTG برای TPU و کامپوزیت‌های TPU دارای تأخیرانداز شعله در جو نیتروژن و هوا.

Fig. 6. DTG curves for TPU and flame retardant TPU composites at N_2/air.

جدول ۴- داده‌های تجزیه گرماوزن‌سنجی برای TPU و کامپوزیت‌های TPU دارای تأخیرانداز شعله.

Table 4. Thermogravimetry analysis results for TPU and flame retardant TPU composites.

Samples	$T_{initial}$ (°C)	$T_{maximum}$ at N_2 (°C)			Char residue (wt%) at 800°C
		T_{1max}	T_{2max}	T_{3max}	
TPU	311.7	353.0	399.7	-	0.2
TPU-IFR	245.0	327.7	366.3	467.7	17.3
TPU-IFR-N-Si	267.7	338.3	381.0	479.7	24.1

سامانه IFR در ترکیب با TPU برمی‌گردد و باعث تسریع فرایند تشکیل زغال می‌شود [۳۲]. داده‌های جدول ۴ نشان می‌دهد، حداکثر دمای تخریب برای نانوکامپوزیت TPU-IFR-SiO_2 از TPU و TPU-IFR بیشتر است. همان‌طور که در شکل‌های ۵ و ۶ دیده می‌شود، در دمای بیش از ۴۵۰°C، کامپوزیت‌های کندسوزشده TPU پایدارتر از TPU هستند. به‌عنوان مثال، در دمای ۵۰۰°C، فقط ٪۶/۳ وزنی پس از تجزیه TPU باقی ماند، در حالی که در همان دما حدود ٪۳۰ وزنی از نمونه‌های کندسوزشده باقی مانده است. سامانه IFR در دو کامپوزیت TPU به‌وضوح اولین و دومین پیک تخریب گرمایی T_{1max} و T_{2max} را تا حدودی کاهش دادند. این رخداد به اثر شتاب‌یافتگی پلی‌فسفریک اسید تولیدشده از تجزیه APP در تخریب گرمایی پیوندهای –CONH– نسبت داده شده است [۲۷].

مطالعات پیشین نشان داده است، کمپلکس حاصل از APP، MPP و PER، می‌تواند فرایند کربن‌شدن را سرعت بخشد و زغال ایجاد کند. درباره نانوکامپوزیت TPU، همان‌طور که در بحث کاهش جرم و دود گفته شد، افزایش نسبی گران‌روی مذاب به‌دلیل وجود نانوسیلیکا سبب جلوگیری از فرار گازهای حاصل از تجزیه گرمایی، به‌دام‌افتادن حباب‌های گاز و کمک به کیفیت انبساط زغال می‌شود. وجود نانوسیلیکا در سطح زغال سپر فیزیکی ایجاد می‌کند که با مزاحمت در فرار گازهای گرماتجزیه‌ای به بیرون و نیز مزاحمت در نفوذ هوا (اکسیژن)، به انسجام زغال کمک می‌کند [۲۸]. با توجه به منحنی تجزیه گرماوزن‌سنجی، کاهش جرم و مقدار زغال باقی‌مانده در جو هوا (دمای ۸۰۰°C)، نیز هم‌بستگی خوبی با نتایج حاصل از آزمون گرماسنجی مخروطی وجود دارد. به‌نظر می‌رسد، محصولات حاصل از تجزیه IFR در کنار نانوسیلیکا، اثر مهمی بر بهبود ساختار لایه کربنی طی تجزیه گرمایی TPU دارند.

بررسی شکل و ساختار زغال با FE-SEM

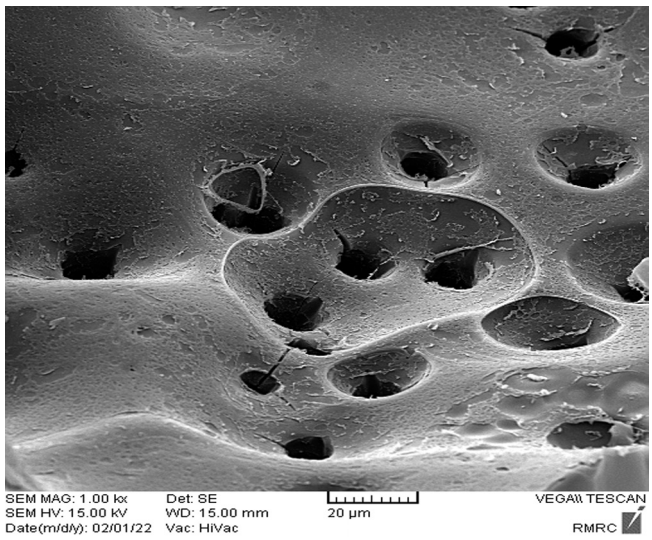
به‌منظور بررسی چگونگی اثر ساختار زغال بر خواص فرونشانی دود و کندسوزکنندگی و نیز ارزیابی اثر تأخیراندازها بر کیفیت زغال و فشردگی آن از میکروسکوپی الکترونی استفاده می‌شود [۲۸]. عکس‌های دیجیتال از زغال‌های مانده از TPU و TPU/IFR و TPU/IFR-N-Si پس از آزمون گرماسنجی در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. واضح است، مقدار کمی از زغال پس از سوختن TPU مرجع باقی مانده است (شکل ۷ (a))، ضمن اینکه ساختار لایه زغال تشکیل‌شده بسیار سست است. در حالی که زغال باقی‌مانده از



(a) (b) (c)

شکل ۷- عکس‌های دیجیتال از زغال‌های باقی‌مانده از TPU (a)، TPU/IFR (b) و TPU/IFR-N-Si (c).

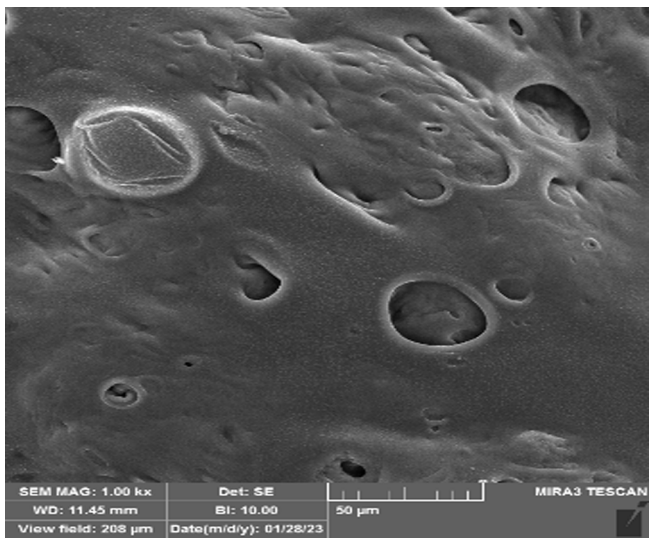
Fig. 7. Digital photos of char residues from (a) TPU, (b) TPU/IFR, and (c) TPU/IFR-N-Si.



شکل ۸- تصویر FE-SEM از زغال باقی‌مانده از TPU.

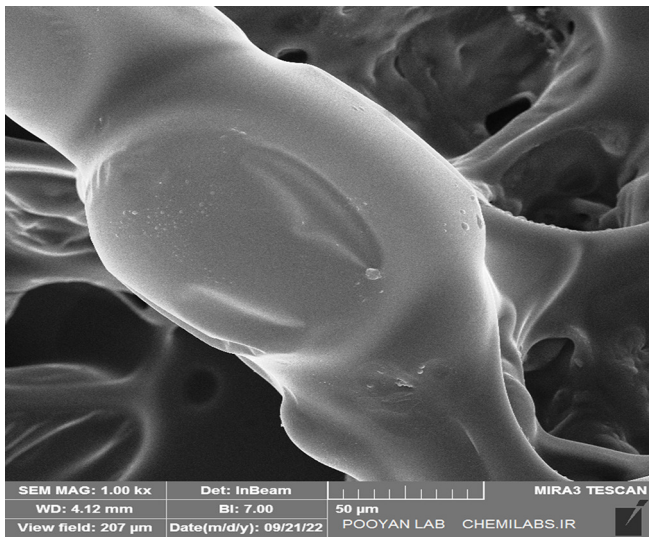
Fig. 8. FE-SEM photograph of char residue from TPU.

کامپوزیت‌های کندسوزشده FR-TPU (شکل ۷ (b) و (c))، ساختاری انبساط‌یافته و فشرده‌تر از زغال باقی‌مانده از TPU مرجع دارند. برای بررسی دقیق‌تر ساختار زغال، از میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) استفاده شد که تصاویر آن در شکل‌های ۸-۱۰ آورده شده است. شکل ۸ نشان می‌دهد، ساختار زغال حاصل از TPU متخلخل است و حفره‌های بزرگی دارد. در حالی که شکل ۹ زغال انبساط‌یافته منسجم‌تری را نشان می‌دهد، اما همچنان حفره‌هایی در ساختار وجود دارد که وجود همین حفره‌ها سبب نفوذ گرما و



شکل ۹- تصویر FE-SEM از زغال باقی‌مانده از کامپوزیت TPU-IFR.

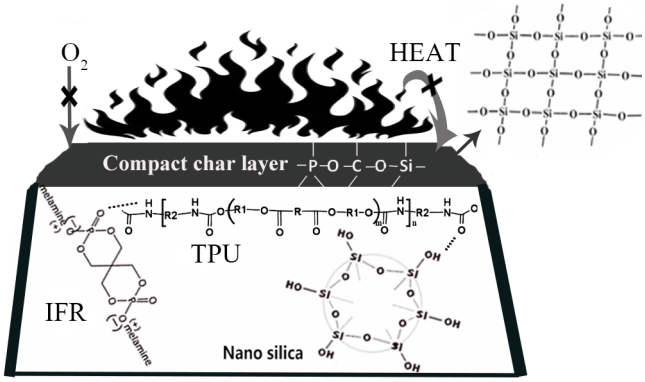
Fig. 9. FE-SEM photograph of char residue from TPU-IFR composite.



شکل ۱۰- تصویر FE-SEM از زغال باقی‌مانده از نانوکامپوزیت TPU-IFR-N-Si.

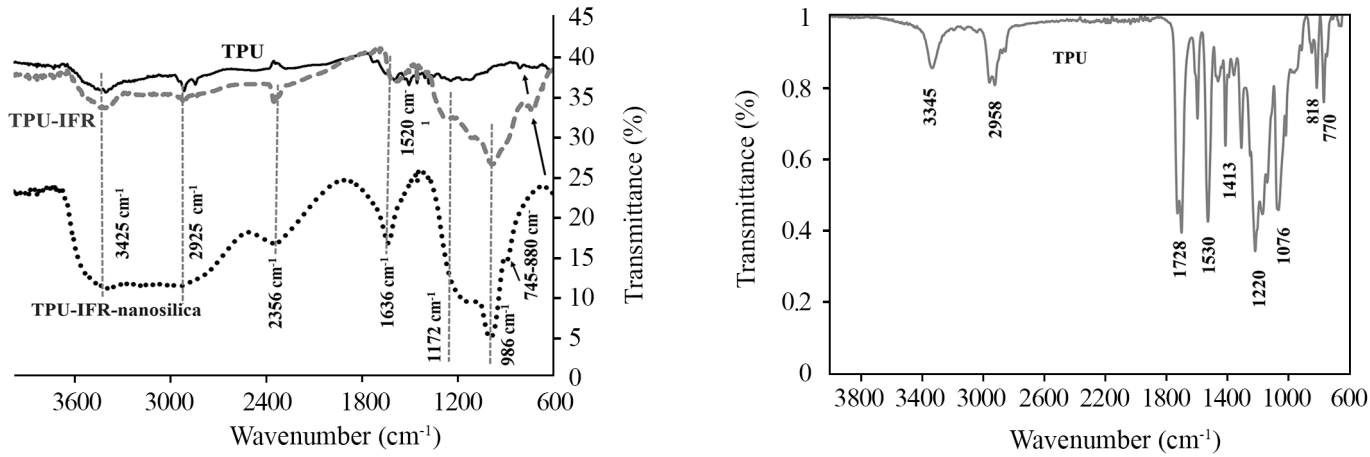
Fig. 10. FE-SEM photograph of char residue from TPU-IFR-N-Si Nanocomposite.

اکسیژن می‌شود و به خروج گازهای گرماتجزیه‌ای و سوختن کمک می‌کند. اما در شکل ۱۰ وجود نانوسیلیکا در انسجام زغال انبساط‌یافته نقش دارد. نانوسیلیکا می‌تواند لایه زغالی فشرده به‌عنوان سد قوی فیزیکی ایجاد کند که مانع نفوذ اکسیژن و گرما به لایه پلیمری زیرین می‌شود و نیز به‌عنوان مانعی در برابر مهاجرت به سطح محصولات تخریب‌شده گرمایی عمل می‌کند [۲۰]. همچنین، از چکه‌کردن قطره‌های مذاب جلوگیری می‌کند. شکل ۱۱ به‌صورت طرح‌وار،



شکل ۱۱- تشکیل زغال انبساط‌یافته و یکپارچه طی سوختن TPU و اثر نانوسیلیکا در فشردگی زغال.

Fig. 11. Formation of expanded and integrated char during combustion of TPU and the effect of nano-silica on the char compaction.



شکل ۱۲- (a) طیف‌های FTIR زغال‌های باقی‌مانده پس از آزمون گرماسنجی مخروطی برای TPU و کامپوزیت‌های TPU و (b) طیف ATR برای TPU.

Fig.12. (a) FTIR spectra of the char residues after cone calorimetry test for TPU and TPU composites and (b) ATR spectrum for TPU.

برهم‌کنش نانوسیلیکا را در کنار IFR و ایجاد پیوند هیدروژنی و اثر نانوسیلیکا در کنار IFR بر تشکیل زغال را با ایجاد شبکه غنی از سیلیکا در سطح زغال نشان می‌دهد.

بررسی ساختار زغال باقی‌مانده با FTIR

به‌منظور بررسی ساختار زغال و فراورده‌های حاصل از تخریب TPU و کامپوزیت‌های کندسوزشده آن، از طیف FTIR استفاده شد. برای درک بهتر فرایند تخریب گرمایی، طیف‌های زغال باقی‌مانده پس از سوختن TPU و کامپوزیت‌های آن در شکل ۱۲ (a) و طیف ATR از TPU مرجع در شکل ۱۲ (b) آمده است. برای TPU مرجع، جذب در ناحیه $3345\ cm^{-1}$ (کشش NH-) و جذب در $1530\ cm^{-1}$(خمش NH-) و در زغال باقی‌مانده از TPU (شکل ۱۲ (a)) به‌ترتیب در ۳۳۲۵ و $1520\ cm^{-1}$ دیده می‌شوند. نوار جذبی قوی در $1730-1700\ cm^{-1}$ که به جذب گروه‌های کربونیل (C=O-) یورتان و C=O استر در TPU مرجع مربوط است، در زغال دیده نمی‌شود و نشان می‌دهد، گروه کربونیل فعال طی سوختن، در واکنش‌های تخریب گرمایی شرکت داشته است. نوار جذبی در ناحیه $1220\ cm^{-1}$ که به ارتعاش کششی C-O در یورتان و استر مربوط است، در زغال TPU نیز در ناحیه $1275\ cm^{-1}$ دیده می‌شود. جذب در $2958\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن پیوندهای CH- در زغال نیز در ناحیه $2925\ cm^{-1}$ وجود دارد. قله‌های جذبی مربوط به وجود ساختار آروماتیک در TPU در نواحی ۷۷۰ ، ۸۱۸، ۱۴۱۳ و $1600\ cm^{-1}$ [۳۳] در زغال نیز در نواحی ۱۶۰۰ و $818\ cm^{-1}$ مشهود است.

در زغال کامپوزیت‌های کندسوزشده TPU–IFR و TPU-IFR-N-Si نوارهای جذبی جدیدی مشاهده می‌شوند. نوارهای جذبی در ۷۴۵ و $986\ cm^{-1}$ به‌ترتیب به ارتعاش کششی نامتقارن P-O و P-O-C نسبت داده می‌شوند و نشان‌دهنده تولید شبکه با اتصال‌های عرضی در زغال باقی‌مانده هستند [۳۴]. در طیف نانوکامپوزیت TPU، نوار جذبی در $880\ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی نامتقارن P-O-C و نوار پهن و قوی در $1172\ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی Si-O-C و کشش نامتقارن Si-O-Si مربوط می‌شود. نوار جذبی در $3425\ cm^{-1}$ برای زغال TPU و کامپوزیت‌ها به‌ویژه نانوکامپوزیت با شدت زیاد دیده می‌شود که به ارتعاش کششی OH برمی‌گردد. برای نانوکامپوزیت TPU این نوار جذبی پهن، ناحیه $2925\ cm^{-1}$ تا $3425\ cm^{-1}$ را در برمی‌گیرد. یک نوار جذبی در ناحیه $2356\ cm^{-1}$ برای هر دو کامپوزیت TPU دیده می‌شود که می‌توان آن را به پیوند N=C=O ایجادشده طی فرایند تخریب TPU نسبت داد همان‌طور که Levchik و Weil در بررسی مروری فرایندهای تخریب پلی‌یورتان گزارش کردند [۳۵]. گفتنی است، برای تعیین سازوکار کندسوزکنندگی افزودنی‌ها و شناسایی ماهیت دقیق فراورده‌های حاصل از تجزیه گرمایی و گازهای فرار آزادشده، لازم است تا آزمون هم‌زمان گرماوزن‌سنجی و طیف‌سنجی زیرقرمز (TGA-IR) انجام شود که در مطالعات سال‌های اخیر در دنیا از این روش استفاده می‌شود [۳۶] و در ایران این امکان در زمان پژوهش حاضر وجود نداشته است.

نتیجه‌گیری

سامانه سه‌جزئی تأخیرانداز شعله-تورمی (IFR) کارآمد متشکل از APP/MPP/PER با ٪۲۱ وزنی APP و نسبت وزنی برابر MPP و PER (٪۵ وزنی از هر یک)، برای بهبود عملکرد در برابر آتش TPU معرفی شد. اثر هم‌افزایی نانوسیلیکا با درصد وزنی بسیار کم (٪۰/۵) در بهبود عملکرد سامانه IFR-TPU و مقدار اثر آن بر کاهش هم‌زمان گرما و دود و حذف شره‌کردن مذاب با گرماسنجی مخروطی ارزیابی شد. هر دو کامپوزیت در آزمون اشتعال‌پذیری UL-94 به درجه V0 رسیدند. نتایج آزمون گرماسنجی، کاهش شایان توجه در PHRR و PSPR را به‌ترتیب تا حد ۶۲/۶ و ٪۵۸/۳، در کامپوزیت TPU-IFR و ۷۵ و ٪۷۹/۲ در نانوکامپوزیت TPU-IFR-N-Si نشان داد، ضمن اینکه شره‌کردن در نمونه دارای نانوسیلیکا حذف شد. بازده زغال به‌عنوان سد گرمایی محافظت‌کننده در برابر آتش در دو نمونه کندسوزشده TPU نسبت به TPU مرجع افزایش یافت. بررسی ساختار زغال با FE-SEM، وجود ساختاری متراکم و فشرده را در نانوکامپوزیت TPU تأیید کرد. نتایج تجزیه گرماوزنی نشان داد، هر دو کامپوزیت TPU می‌توانند به‌طور شایان توجهی پایداری گرمایی TPU را با تشکیل زغال افزایش دهند. پژوهش انجام‌شده با معرفی سامانه تأخیرانداز شعله کارآمد در بهبود رفتار TPU در برابر آتش و هم‌افزایی مؤثر نانوسیلیکا، گامی مثبت در گسترش کاربرد ایمن TPU در حوزه‌های مختلف صنعتی است.

قدردانی

از همکاری مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی، آزمایشگاه مهندسی آتش و پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران در پشتیبانی از این طرح پژوهشی، سپاسگزاری می‌شود.

علائم اختصاری

APP	Ammonium Polyphosphate
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance-FTIR Spectroscopy
ADCP	Dicyclohexyl Aluminum Hypophosphite
EF-SEM	Field-Emission Scanning Electron Microscope
HRR	Heat Release Rate
IFR	Intumescent Flame Retardant
LOI	Limiting Oxygen Index
N-Si	Nano-silica
PBS	Polybutylene Succinate
PA66	Polyamide 66
PSPR	Peak Smoke Production Rate
PHRR	Peak Heat Release Rate
PER	pentaerythritol
SPR	Smoke Production Rate
TGA	Thermogravimetry Analysis
TSR	Total Smoke Release
TTI	Time to Ignition
THR	Total Heat Release
TSR	Total Smoke Release
MPP	Melamin Polyphosphate
TPU	Thermoplastic Polyurethane

مراجع

1. Finnigan B., Martin D., Halley P., Truss R., and Campbell K., Morphology and Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Incorporating Hydrophilic Layered Silicates, *Polymer*, **45**, 2249-2260, 2004.
2. Chen X., Ma C., and Jiao C., Enhancement of Flame-Retardant Performance of Thermoplastic Polyurethane with the Incorporation of Aluminum Hypophosphite and Iron-Graphene, *Polym. Degrad. Stab.*, **129,** 275-285, 2016.
3. Zhao X., Chen C., and Chen X., Effects of Carbon Fibers on the Flammability and Smoke Emission Characteristics of Halogen-Free Thermoplastic Polyurethane/Ammonium Polyphosphate, *J. Mater. Sci.*, **51**, 3762-3771, 2016.
4. Sut A., Metzsch-Zilligen E., Großhauser M., Pfaendner R., and Schartel B., Synergy between Melamine Cyanurate, Melamine Polyphosphate and Aluminum Diethylphosphinate in Flame Retarded Thermoplastic Polyurethane, *Polym. Test.,* **74**, 96-204, 2019.
5. Lu S., Shi H., Shen B., Hong W., Yu D., and Chen X., Polypyrrole-

Functionalized g-C_3N_4 for Rheological, Combustion and Self-Healing Properties of Thermoplastic Polyurethane, *J. Polym. Res.,* **29**, 263, 2022.

6. Chen L. and Wang Y., A Review on Flame Retardant Technology in China. Part I: Development of Flame Retardants, *Polym. Adv. Technol.*, **21**, 1-26, 2010.
7. Morgan A.B., A Review of Transition Metal-Based Flame Retardants: Transition Metal Oxide/Salts, and Complexes, *Fire and Polymers, ACS Symposium Series*, **1013**, 312-328, 2010.
8. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M., and Dubois P., New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R: Rep*., **63**, 100-125, 2009.
9. Qu H., Wu W., Xie J., and Xu J., A Novel Intumescent Flame Retardant and Smoke Suppression System for Flexible PVC, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 1174-1181, 2011.
10. Chen Y., Zhan J., Zhang P., Nie S., Lu H., Song L., and Hu Y., Preparation of Intumescent Flame Retardant Poly(butylene succinate) Using Fumed Silica as Synergistic Agent., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.,* **1**, 8200-8208, 2010.
11. Toldy A., Szolnoki B., and Zimonyi E., Flame Retardancy of Thermoplastics Polyurethanes, *Polym. Degrad. Stab.,* **97**, 2524-2530, 2012.
12. Chen X.L., Jiao C.M., and Zhang J., Microencapsulation of Ammonium Polyphosphate with Hydroxyl Silicone Oil and Its Flame Retardance in Thermoplastic Polyurethane, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **104**, 1037-1043, 2011.
13. Wang W., Chen X., Gu Y., and Jiao C., Synergistic Fire Safety Effect between Nano-CuO and Ammonium Polyphosphate in Thermoplastic Polyurethane Elastomer, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **131**, 3175-3183, 2018.
14. Liu L., Xu Y., Li S., Xu M., He Y., Shi Z., and Li B., A Novel Strategy for Simultaneously Improving the Fire Safety, Water Resistance and Compatibility of Thermoplastic Polyurethane Composites through the Construction of Biomimetic Hydrophobic Structure of Intumescent Flame Retardant Synergistic System, *Composites: Part B*, **176**,107218, 2019.
15. Ye L., Wu Q.H., and Qu B.J., Synergistic Effects of Fumed Silica on Intumescent Flame-Retardant Polypropylene*, J. Appl. Polym. Sci.,***115**, 3508-3515, 2010.
16. Jiao C.M. and Chen X., Influence of Fumed Silica on the Flame-Retardant Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Aluminum Hydroxide Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 1285-1289, 2011.
17. Wang X.Y., Li Y., Liao W.W., Gu J., and Li D., A New Intumescent Flame-Retardant: Preparation, Surface Modification, and Its Application in Polypropylene, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1055-1061, 2008.
18. Fanglong Z., Qun X., Qianqian F., Rangtong L., and Kejing L.I., Influence of Nano-silica on Flame Resistance Behavior of Intumescent Flame Retardant Cellulosic Textiles: Remarkable Synergistic Effect? *Surf. Coat. Technol.,* **294**, 90-94, 2016.
19. Li H.L., Huo C., Miao P., Zhang T., and Wei H.L. Phenolic Foam Based the Influence of Intumescent Flame Retardancy System Ammonium Polyphosphate/Pentaerythritol/Melamine, *International Conference on Manufacturing Engineering and Intelligent Materials (ICMEIM 2017),* Atlantis, 654-661, 2017.
20. Zhang H., Lu J., Yang H., Yang H., Lang J., and Zhang Q., Synergistic Flame-Retardant Mechanism of Dicyclohexenyl Aluminum Hypophosphite and Nano-silica, *Polymers,* **19**, 1211, 2019.
21. Bakhtiyari S., Taghi A L., and Barikani M., The Effective Parameters for Reaction-to-Fire Properties of Expanded Polystyrene Foams in Bench Scale, *Iran. Polym. J.,* **19**, 27-37, 2010.
22. Babrauskas V., Development of the Cone Calorimeter-A Bench-Scale Heat ReleaseRate Apparatus Based on Oxygen Consumption, *Fire Mater.*, **8**, 81-95, 1983.
23. Schartel B. and Hull TR., Development of Fire-Retarded Materials-Interpretation of Cone Calorimeter Data, *Fire Mater.*, **31**, 327-354, 2007.
24. Liu L., Xu Y., He Y., Xu M., Shi Z., Hu H., Yang Z., and Li B., An Effective Mono-Component Intumescent Flame Retardant for the Enhancement of Water Resistance and Fire Safety of Thermoplastic Polyurethane Composites, *Polym. Degrad. Stab.,* **167**, 146-56, 2019.
25. Babrauskas V. and Peacock R.D., Heat Release Rate: The Single Most Important Variable in Fire Hazard, *Fire Saf. J.*, **18**, 255-272, 1992.
26. Chen X.L. and Jiao C.M., Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Polypropylene Material, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 817-821, 2011.
27. Lin M., Li B., Li Q.F., Li S., and Zhang S.Q., Synergistic Effect of Metal Oxides on the Flame Retardancy and Thermal Degradation of Novel Intumescent Flame-Retardant

Thermoplastic Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 1951-1960, 2011.

28. Chen X., Jiang Y., Liu J., Jiao C., Qian Y., and Li S., Smoke Suppression Properties of Fumed Silica on Flame-Retardant Thermoplastic Polyurethane Based on Ammonium Polyphosphate, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **120**, 1493-1501, 2015.
29. Alarifi A.A., Phylaktou H.N., and Andrews G.E., What Kills People in a Fire? Heat or Smoke? The *9th Saudi Students Conference, ICC,* University of Birmingham, Birmingham, 13-14 February, 2016.
30. Levchik S., Hirschler M., and Weil E., *Practical Guide to Smoke and Combustion Products from Burning Polymers-Generation, Assessment and Control*, 1st ed., Smithers Rapra, UK, **7**, 167-211, 2011.
31. Herrera M., Matuschek G., and Kettrup A., Thermal Degradation of Thermoplastic Polyurethane Elastomers (TPU) Based on MDI, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 323-231, 2002.
32. Liu X., Sun J., Zhang S., Guo J., Tang W., Li H., and Gu X., Effects of Carboxymethyl Chitosan Microencapsulated Melamine Polyphosphate on the Flame Retardancy and Water Resistance of Thermoplastic Polyurethane, *Polym. Degrad. Stab.,* **1**, 168-176, 2019.
33. Cai C., Sun Q., Zhang K., Bai X., Liu P., Li A., LYu Z., and Li Q. Flame-Retardant Thermoplastic Polyurethane Based on Reactive Phosphonate Polyol, *Fire Mater.,* **46**,130-137, 2022.
34. Chen K., Yang D., Shi Y., Feng Y., Fu L., Liu C., Chen M., and Yang F., Synergistic Function of N-P-Cu Containing Supermolecular Assembly Networks in Intumescent Flame Retardant Thermoplastic Polyurethane, *Polym. Adv. Technol.,* **32**, 4450-63, 2021.
35. Levchik S.V. and Weil E.D., Thermal Decomposition, Combustion and Fire-Retardancy of Polyurethanes- A Review of the Recent Literature, *Polym. Int.,* **53**,1585-1610, 2004.
36. Wilkie C.A., TGA/FTIR: An Extremely Useful Technique for Studying Polymer Degradation, *Polym. Degrad. Stab.,* **66**, 1-6, 1999.