



پایداری حرارتی و مقاومت در مقابل شعله پلی‌یورتان‌ها

پریا معرف^۱، بهزاد شیرکوند هداوند^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- استادیار، گروه رزین و مواد افزودنی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۹ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۳/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۱۱ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۴/۱۸

چکیده

پلی‌یورتان‌ها، دسته مهمی از پلیمرها هستند که کاربردهای متنوعی در بخش‌های گوناگون صنعتی دارند. اهمیت مطالعه تجزیه حرارتی پلی‌یورتان‌ها، درک فرآیندهای رخ داده در حین اعمال تنش حرارتی و نیز عوامل تاثیرگذار بر پایداری حرارتی این مواد، برای طراحی پلی‌یورتان‌هایی با خواص خاص و کاربرد در محیطی مشخص را فراهم می‌سازد. در این مقاله تاثیر عوامل ساختاری مختلف، روش‌های بهبود پایداری حرارتی در پلی‌یورتان‌ها مانند تشکیل پلیمرهایی با مقاومت حرارتی بالا به همراه بررسی سایر روش‌ها مانند پلی‌یورتان‌هایی با یک حلقه تری‌آزین یا اضافه کردن حلقه آروماتیک، اتصالات آرومتان، استفاده از پلی‌ال‌های پرشاخه و همچنین عوامل شبکه‌کننده بررسی شده است. بهبود پایداری حرارتی از طریق تشکیل هیبرید و روش‌های بالا بردن مقاومت در مقابل شعله پلی‌یورتان‌ها نیز موضوع دیگری است که در این مقاله به آن پرداخته شده است. در خاتمه نیز آزمون‌های مربوط به پایداری حرارتی و مقاومت در مقابل شعله ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان، پایداری حرارتی، مقاومت در مقابل شعله، تجزیه حرارتی، نانوکامپوزیت، هیبرید.





Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes

Paria Moarref¹, Behzad Shirkavand Hadavand^{2*}

1- MSc Student, Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

2- Assistant Professor, Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

Polyurethanes are one of the most important classes of polymers having a variety of applications in different industries. Importance of thermal degradation study of polyurethanes, understanding occurring processes during thermal stress and also influential parameters on thermal stability of this material offer polyurethanes ability of being applicant in specific conditions. In this article, influence of different structural parameters, methods of improving thermal stability of polyurethanes such as synthesis of polyurethanes with high thermal stability in addition to investigating other methods like synthesis of polyurethane with s-triazine ring, aromatic ring or azomethane linkages, using hyper branched polyols such as crosslinking agents are investigated. Improving thermal stability with the formation of hybrids and methods of increasing flame retardancy of polyurethanes are also other subjects that are investigated in the present article. Finally, analyses that are related to thermal stability and flame retardant are presented.

Keywords

Polyurethane, Hybrid, Flame retardant, Thermal stability, Thermal degradation.



*Corresponding author: shirkavand@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

به کاربردهای تجاری که این ماده دارد، مطالعه فرآیندهای تجزیه حرارتی دو جنبه مهم دارد. در اولی پایداری یک پلیمر برای رسیدن به ماده جدید با سطح مطلوبی از مقاومت در مقابل پایداری حرارتی/شعله را که قادر خواهد بود نیازهای مواد کنونی را تکمیل کند، اهمیت دارد. در دومی فهمیدن عملکرد مواد و همچنین گرفتن داده‌هایی از ویژگی تجزیه حرارتی برای مطالعات، اهمیت بیشتری دارد [۱۳-۳].

۱-۲- فرآیندهای رخ داده حین تنش حرارتی

در حین تنش حرارتی، پیوندهای کووالانس در زنجیره‌های پلی‌یورتان دستخوش لرزش مجموعه و چرخش در فضای موضعی‌شان می‌شوند. با تنش‌های بیشتر، این پیوندها می‌توانند برای تشکیل رادیکال‌های متنوع یا مولکول‌های کوچک بشکنند، که ممکن است به طور مشترک دوباره ترکیب شده یا منجر به قطعات بیشتر شوند. در نهایت قطعات ایجاد شده ممکن است تبخیر، پخش، یا کربونیزه شوند. فرآیند تجزیه، با از دست رفتن همه مواد فرار و با تشکیل زغال^۹ پایان می‌یابد. بسته به ساختار پلی‌یورتان، این زغال‌ها از کربن آروماتیک چند هسته‌ای شامل ترکیباتی با هترواتم‌ها مانند N, O, S, P شامل نواحی بلوری و بی‌شکل تشکیل شده است. علاوه بر پسماند زغالی، پسماند غیرآلی نیز ممکن است وجود داشته باشد [۲۱-۱۴]. معمولاً تجزیه حرارتی پلی‌یورتان‌ها شامل مرحله اولیه که در آن مواد فرار به دام افتاده رها می‌شوند و مرحله بعدی مرحله شکست پلیمری است که باعث کاهش وزن و از بین رفتن مشخصات مکانیکی می‌شود. در نهایت یک شکست زنجیر، باعث ایجاد مخلوطی از هیدروکربن‌های ساده نظیر منو و دی اکسید کربن، اسید سیانیدریک، متانل، استونیتریل، اکریلونیتریل، پروپیونیتریل، پیرول، پیریدین، آنیلین، بنزونیتریل، کوآنولین، فنل و ترکیبات دیگر به همراه زغالی با ترکیب پیچیده می‌شود. اما ترکیب محصولات حاصل بستگی کامل به ساختار پلی‌یورتان دارد.

۱-۳- سازوکار تجزیه حرارتی پلی‌یورتان‌ها

تجزیه حرارتی پلی‌یورتان‌ها در فرآیندی دو یا سه مرحله‌ای رخ می‌دهد [۲۶-۲۱]. مرحله اول به سبب تجزیه بخش سخت است که ایزوسیانات، الکل، الفین، آمین نوع اول یا دوم، دی‌اکسید کربن تولید می‌کند. مراحل دوم و سوم مربوط به تجزیه حرارتی بخش نرم است. بعد از مرحله اول تجزیه، یعنی وقتی که ضعیف‌ترین پیوندها در پلی‌یورتان شکسته شد، مراحل دو و سه بسیار آهسته‌تر پیشرفت می‌کنند و به ساختار بخش نرم و چیدمان سه بعدی آن بستگی دارند. دمای شروع تجزیه پیوند یورتانی، به ساختار ایزوسیانات و الکل به کار برده شده در ساختار پلی‌یورتان بستگی دارد.

به علت گستره وسیع ترکیبات موجود، پلی‌یورتان‌ها کاربرد وسیعی در کاربردهای مختلف تجاری مانند پوشش‌ها، فوم‌ها، چسب‌ها، موم‌ها، چرم‌های مصنوعی، غشاها، الاستومرها و هم‌چنین کاربردهای زیست پزشکی پیدا کرده‌اند. واحد تکرارشونده پلی‌یورتان‌ها اتصال یورتان ساخته شده از واکنش دی‌ایزوسیانات (N-C=O) با یک الکل (OH-) دو یا چند عاملی است. پلی‌یورتان‌ها به شکل مواد گرمانرم و گرماسخت موجود هستند. پلی‌یورتان‌های گرمانرم (TPU)^۱ خطی، کوپلیمرهای بخش‌بخش شامل بخش‌های سخت (HS)^۲ و بخش‌های نرم (SS)^۳ متناوب هستند. بخش‌های سخت شامل دی‌ایزوسیانات و مولکول‌های کوچک بسط‌دهنده زنجیر (CE)^۴ مانند دی‌ال یا دی‌آمین‌های سخت و بسیار قطبی هستند. از طرف دیگر بخش‌های نرم که از دی‌ال‌های بلند زنجیر خطی یا پلی‌ال‌ها تشکیل شده‌اند، منعطف و با قطبیت کم هستند [۱].

جدایی فازی که باعث تشکیل ساختار حوزه‌ای با مقیاس بسیار کم می‌شود، توسط کوپر^۵ و تلبسکای^۶ [۱] مطرح شد. بخش سخت پلی‌یورتان‌ها که دمای انتقال شیشه (T_g)^۷ یا دمای ذوب (T_m)^۸ بالایی دارند از بخش نرم با دمای انتقال شیشه نسبتاً پایین، جدایی فاز دارند. درجه جدایی فاز پلی‌یورتان‌ها به نوع ایزوسیانات و پلی‌ال به کار گرفته شده برای ساخت پلی‌یورتان، طبیعت بسط‌دهنده زنجیر، نوع اجزای چند عاملی مورد استفاده برای فرآیند شبکه شدن، اندازه بخش سخت و بخش نرم، روش سنتز و دیگر عوامل بستگی دارد.

از طرف دیگر، پلی‌یورتان‌های گرماسخت با استفاده از یک یا ترکیبی از موارد زیر تشکیل می‌شود:

- استفاده از پلی‌ال‌ها با عاملیت بیش‌تر از ۲
- جایگزینی اجزای هیدروکسیل‌های سه عاملی به جای نرمال گلیکول CE
- استفاده از ایزوسیانات با عاملیت بیشتر از ۲
- استفاده از نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل بالاتر از ۱
- اضافه کردن شبکه‌کننده به داخل بخش سخت، بخش نرم، یا بسط‌دهنده زنجیر

۱-۱- اهمیت درک تجزیه حرارتی

پایداری حرارتی ماده به صورت محدوده دمایی زمانی که ماده می‌تواند در آن بدون از دست دادن مشخصات اضافی، مورد استفاده قرار گیرد، تعریف می‌شود [۲]. بررسی فرآیندهای تجزیه، رسیدن به نتایج شرایط بهینه برای طراحی و فرآیند پلی‌یورتان‌ها، همانند به دست آوردن پلیمرهای عملکرد بالا با بهبود در پایداری حرارتی‌شان را ممکن می‌سازد. با توجه

¹ Thermoplastic polyurethane

² Hard segment

³ Soft segment

⁴ Chain extender

⁵ Cooper

⁶ Telbosky

⁷ Glass transition temperature

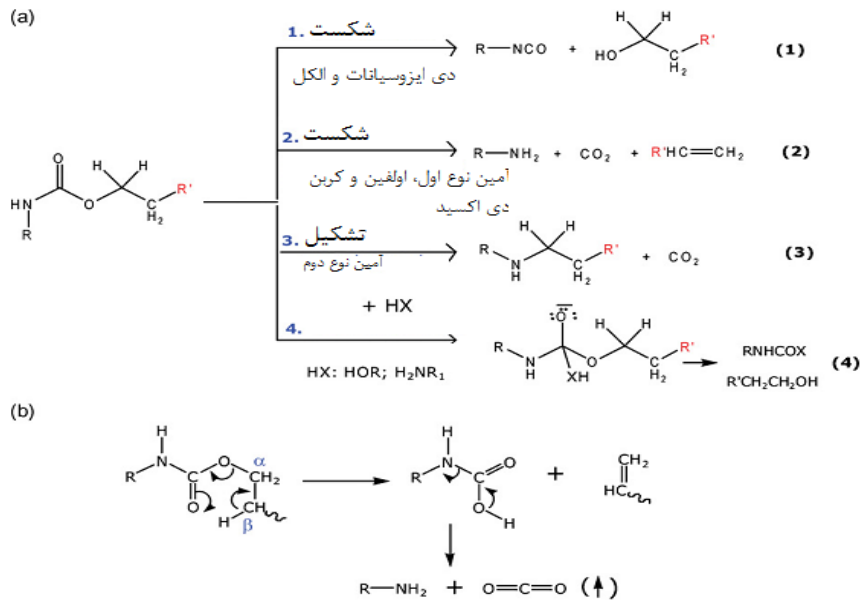
⁸ Melt temperature

⁹ Char

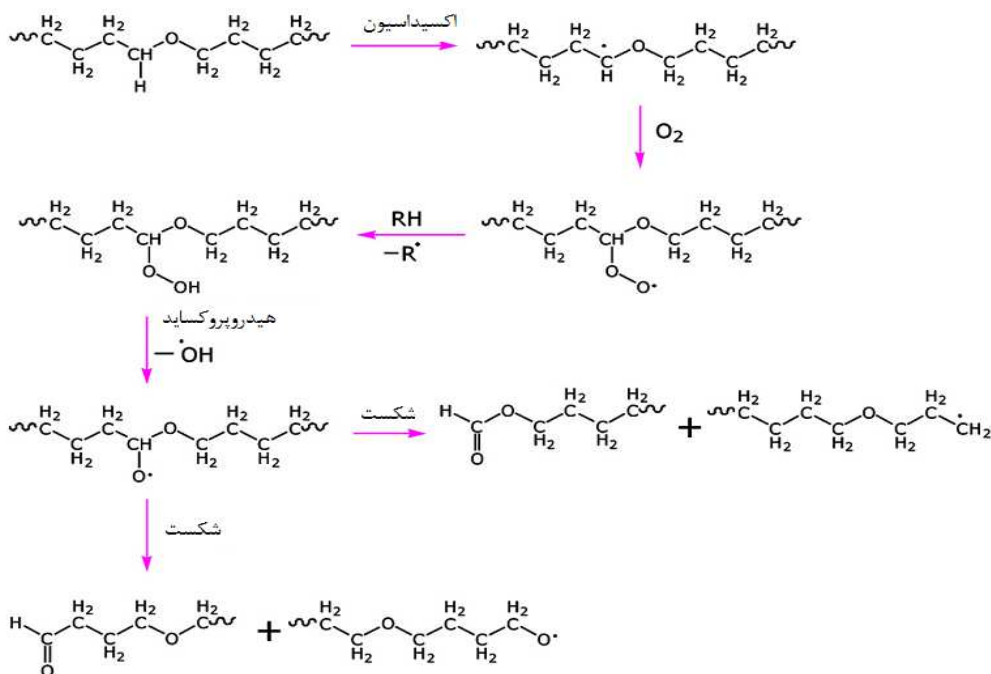
را از دست داده و دچار رنگ‌پریدگی می‌شوند. مراحل تجزیه اکسیداسیون گرمایی در شکل ۲ نشان داده شده است [۲۷، ۲۸].

۴-۱- تجزیه خود اکسیدشوندگی گرمایی

در حین فرآیند خود اکسیدشوندگی، پلی‌یورتان‌ها در حضور گرما با مولکول اکسیژن واکنش داده و در نتیجه برخی مشخصات فیزیکی خود



شکل ۱- سازوکار تجزیه حرارتی (a و b) بخش یورتان [۲].



شکل ۲- تجزیه اکسیداسیون بخش PTMG [۲۹].

¹ Polytetramethylene glycol

۵-۱- متغیرهای سینتیکی تجزیه حرارتی

جرم اولیه و جرم کنونی و تفاضل جرم اولیه و جرم نهایی و انرژی فعال‌سازی (E) می‌باشد. این سه متغیر به سه گانه‌های سینتیکی معروف هستند. مدل‌های مختلف برای ایجاد ارتباط بین سه گانه‌های سینتیکی معرفی شده است که در جدول ۱ نشان داده شده‌اند [۴۴-۳۰، ۱۶].

داده‌های سینتیکی به دست آمده از آزمون حرارتی (TGA) برای درک فرآیند تجزیه حرارتی و سازوکارهای آن بسیار مفید است [۲۹]. سه متغیر مهم برای مطالعه سینتیک تجزیه حرارتی شامل سرعت حرارت‌دهی (β)، نسبت بین تفاضل

جدول ۱- مدل‌های سینتیکی دیفرانسیلی برای محاسبه سه گانه‌های سینتیکی.

مرجع	معادله	نام مدل
	هنگامی که n مقادیر مختلفی از ۱ داشته باشند عبارت به صورت:	
۳۲	$\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \log \left(\frac{ZR}{\beta E} \right) \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.3RT}$ for n = 1, the expression is: $\log \left[\frac{\log(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \log \left(\frac{ZR}{\beta E} \right) \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - E / 2.3RT$	کواتس - ردفرن ^۲
۳۳	$\ln[\ln(1 - \alpha)^{1-n}] = -\frac{E\theta}{RT_m^2} + \ln(1 - n)$ for n ≠ 1, and $\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = \frac{E8}{RT_m^2}$ for n = 1 T _m = temperature at θ = (T - T _m)	هورویتس - متسگر ^۳
۳۴	$\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \right] = \log \left(\frac{ZE}{\beta R} \right) - 0.483^{0.435} - [0.499 + 2.17E] \times 10^3 / T$	مک کالوم تانر ^۴
۳۵, ۳۶	$\ln \left[1 - \frac{(1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \right] = \ln \left[Z / \beta \left(\frac{0.368}{T_{ref}} \right)^{\frac{E}{RT_{ref}}} \left(\frac{E}{RT_{ref}} \right)^{-1} \right] + \left(\frac{E}{RT_{ref}} + 1 \right) \ln T$	وان کرولن ^۵
۳۷	$\ln \ln \left(\frac{1}{Y} \right) = \frac{E}{RT} + \text{const}$ where Y = (m _o - m _t) / m _o	بروید ^۶
۳۸	$\ln(t) = \ln \left[\frac{1 - 2\alpha}{Z} \right] + E / RT$	فلین ^۷
۱۶, ۳۹	$\log \beta = \log \left[\frac{ZE}{R} \right] - \ln(\alpha) - 0.4567E / RT$	فلین وال ^۸
۳۰	$\ln \left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right] = \ln Z f(\alpha) - E / RT$	فریدمن-ریچ-لوی ^۹
۴۰	$\ln \left[\frac{1}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \left(\frac{Z}{\beta} \right) - E / RT$	آچار ^{۱۰}
۴۰	$\ln \beta = \ln \left[\frac{0.0048ZE}{Rg(\alpha)} \right] - 1.0516E / RT$	اوزاوا ^{۱۱}
۴۱	$\ln \left[\frac{\beta}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{ZE}{Rg(\alpha)} \right] - E / RT$	کسینجر-اکاهیرا-سونوسی ^{۱۲}
۴۲	$g(\alpha) = ZRT^2 / \beta E \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] e^{E/RT}$	فادنیس - دشپانده ^{۱۳}
۳۱	$[\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)] \ln(1 - \alpha) = n - \left(\frac{E}{RT} \right) \left[\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta} \right] \ln(1 - \alpha)$	فریمن - کارول ^{۱۴}
۴۳	$[\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) - \Delta \ln f(\alpha)] / \Delta \ln(1 - \alpha) = (E / R) [\Delta (1 / T) \Delta \ln(1 - \alpha)]$	هیده ^{۱۵}
۴۴	$\left[\frac{d^2 \alpha}{dT^2} \right] T^2 = \frac{E}{R} - \left\{ \frac{n}{1 - \alpha} \right\} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) T^2$	واچیسلا - وبوریل ^{۱۶}

¹ Thermogravimetric analysis

² Coats-Redfern

³ Horowitz-Metzger

⁴ MacCallum Tanner

⁵ Van Krevelen

⁶ Broido

⁷ Flynn

⁸ Flynn Wall

⁹ Friedman-Reich-Levi

¹⁰ Achar

¹¹ Ozawa

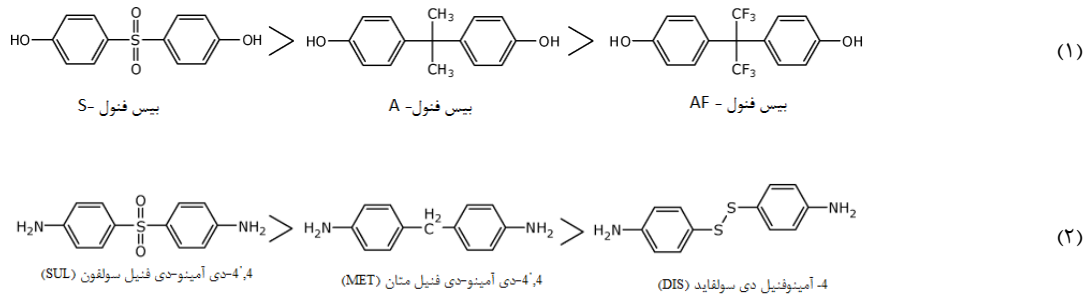
¹² Kissinger-Akahira-Sunose

¹³ Phadnis-Deshpande

¹⁴ Freeman-Carroll

¹⁵ Heide

¹⁶ Vachusla-Voboril



۲- عوامل موثر بر پایداری حرارتی

۲-۱- ساختار بخش سخت

تجزیه حرارتی پلی یورتان‌ها، با تجزیه بخش سخت آغاز می‌شود، بنابراین ترکیب شیمیایی، محتوا، طول، ساختار و توزیع بخش سخت، نقش مهمی در پایداری حرارتی پلی یورتان دارند [۵۰، ۲۱]. بخش سخت عموماً درجه‌ای از نظم یا ساختار بلوری که می‌تواند پلی یورتان را تقویت کند را نشان می‌دهد. حضور ناحیه بی‌شکل در بخش سخت می‌تواند یک بخش ضعیف را شامل شود [۵۱]. مقایسه پایداری حرارتی پلی یورتان‌ها با استفاده از دی ایزوسیانات‌ها با ساختار آلیفاتیک حلقوی $H_{12}MDI$ و $IPDI$ و ساختارهای آروماتیک (TDI) نشان می‌دهد که در دماهای پایین، دی ایزوسیانات‌های آروماتیک در زنجیرهای پلیمری، با پایداری حرارتی پایین‌تر می‌باشد. پژوهشگران نشان دادند که پایداری حرارتی مشتقات ایزوسیانات تشکیل شده در بخش سخت در حین تشکیل پلی یورتان به صورت ایزوسیانات‌ها < اوره < یورتان < بیورت < آلفانات، می‌باشد [۵۱].

۲-۲- ساختار بخش نرم

تجزیه شیمیایی و توزیع وزن مولکولی بخش نرم شرکت کننده، بر پایداری حرارتی مواد نهایی تاثیرگذار است. به علاوه، پلی‌ال‌های شامل گروه‌های آروماتیک، پایداری حرارتی بالاتری نسبت به پلی‌ال‌های آلیفاتیک از خود نشان می‌دهند [۵۲]. کوتینهو و همکارانش^۴، هنگام مطالعه پایداری حرارتی پلی یورتان پراکنش شونده در آب مختلف نتیجه گرفتند که بخش نرم با طول زنجیر بیشتر، پایداری حرارتی را بهبود می‌بخشد [۱۴]. گرسی و همکارانش^۵ نشان دادند که دمای آستانه تجزیه پلی‌استر پلی یورتان اوره با افزایش مقدار بخش نرم افزایش پیدا می‌کند [۵۳].

۲-۳- ساختار بسط‌دهنده زنجیر

طول زنجیر، حجم مولکولی، عاملیت بسط‌دهنده زنجیر و ترتیب ساختار فضایی می‌تواند بر میزان فشردگی^۶ بخش سخت، بلوری بودن و در نتیجه بر پایداری حرارتی ناحیه سخت اثر بگذارد. لی^۷ و کو^۸، مشاهده کردند که افزایش میزان بسط‌دهنده زنجیر، دمای اولیه تجزیه را که از TGA به دست می‌آید، کاهش می‌دهد [۲۳]. بسط‌دهنده‌های زنجیری که برای تهیه پلی یورتان‌ها استفاده می‌شوند ممکن است از نظر ساختاری آلیفاتیک، آلیفاتیک حلقوی یا آروماتیک باشند. بلک ول و همکارانش^۹، پیشنهاد کردند که بسط‌دهنده‌های زنجیر با تعداد گروه‌های CH_2 فرد در اسکلت اصلی‌شان، پلیمرهایی با جداسازی فازی بیشتری نسبت به آن‌هایی که شامل تعداد زوج کربن هستند، می‌سازند [۵۴، ۵۵]. چوانگ^{۱۰}، پلی یورتان‌هایی شامل MDI و PTMG-1000 با دو بسط‌دهنده زنجیر مختلف ۲ و ۴- هگزادی‌ان-۱ و ۶- دی‌ال (DA) و ۱ و ۴ بوتیلن دی‌ال (BD) ساختند و مشاهده کردند که DA، پلی یورتان‌های پایدارتری در مقایسه با پلی یورتان‌هایی با بسط‌دهنده زنجیر BD ایجاد می‌کردند [۵۶]. پلی یورتان‌هایی با بسط‌دهنده زنجیر دی آمین، منجر به تشکیل پیوندهای اوره می‌شود در حالیکه پیوندهای یورتان توسط بسط‌دهنده‌های زنجیر دی‌ال تشکیل می‌شوند. ساختار اوره گرایش به جدایی فاز بیشتری نسبت به پیوند یورتان دارد [۱۵]. بنابراین، پلی یورتان‌هایی با بسط‌دهنده زنجیر دی آمین، نسبت به پلی یورتان‌هایی با بسط‌دهنده زنجیر دی‌ال پایداری حرارتی بالاتری دارند [۵۷، ۵۸]. به علاوه، لی‌یاو^{۱۱}، رابطه ۱ را برای پایداری حرارتی پلی یورتان‌ها با بسط‌دهنده‌های زنجیر دی‌الی آروماتیکی ارائه داد [۱۷]. مقایسه بین پایداری حرارتی پلی یورتان- اوره با بسط‌دهنده زنجیر دی آمین‌های آروماتیک مختلف به صورت رابطه ۲ می‌باشد.

⁶ Packing

⁷ Lee

⁸ Ko

⁹ Blackwell

¹⁰ Choang

¹¹ Methylene diphenyl diisocyanate

¹² Leeyav

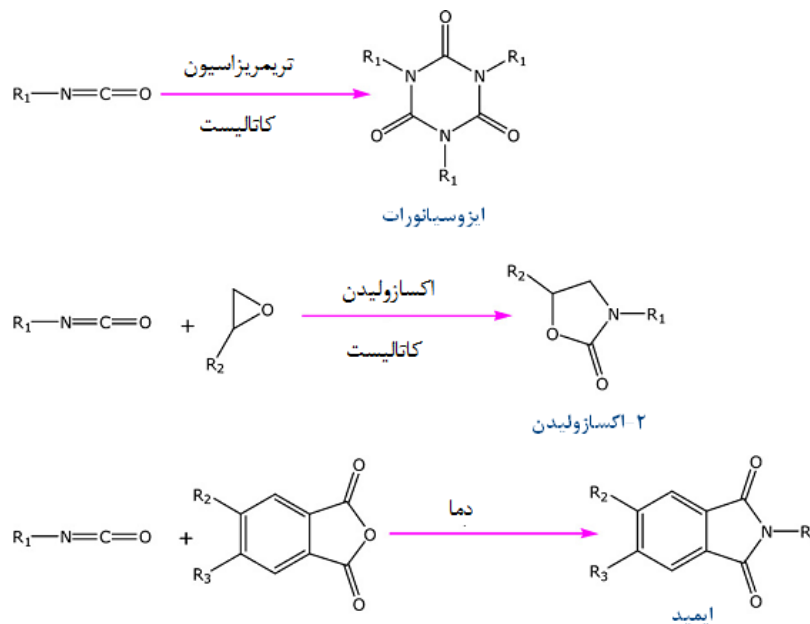
¹ Hydrogenated methylene diphenyl diisocyanate

² Isophorone diisocyanate

³ Toluene diisocyanate

⁴ Cotinho

⁵ Gracy



شکل ۳- تشکیل پلیمرهایی بر پایه ایزوسیانات پایدار حرارتی [۶۰].

۲-۴- اثر کاتالیست‌ها

کاتالیست‌ها نقش مهمی را در واکنش‌های ایزوسیانات بازی می‌کنند. کاتالیست‌های مختلف مثل تری آمین‌ها و ترکیبات آلی فلزی، تشکیل یورتان و هم چنین اوره را تسریع می‌کنند [۹]. سمسازاده و نوارچیان اثر غلظت دی‌بوتیل تین دی‌لورات (DBTDL) را بر تشکیل ایزوسیانات در نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل به میزان ۲، را بررسی کرده و مشاهده کردند که نسبت تریمر/یورتان با افزایش غلظت کاتالیست، افزایش می‌یابد [۱۶]. مشاهدات آن‌ها بر روی کاتالیست‌های مختلف نشان داد که پلی‌یورتان‌های سنتز شده با DBTDL عموماً پایداری حرارتی بالاتری دارند نسبت به آن‌هایی که با استیل استونات آهن (FeAA^۲) سنتز شده‌اند [۱۷].

۲-۵- اثر چگالی شبکه

پژوهشگران، مشاهده کردند که پلی‌یورتان‌هایی با چگالی شبکه بالا، پایداری حرارتی خوبی در محیط‌های اکسیدشونده دارند [۷، ۵۹]. این به این دلیل است که انرژی حرارتی بیشتری برای شکست پیوندهای اضافی با افزایش چگالی شبکه‌ای شدن قبل از این که شکست کل شبکه رخ دهد، نیاز هست [۲]. عواملی که درجه شبکه‌ای شدن را کنترل می‌کنند شامل عاملیت واکنش‌گرها، نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل، نسبت تری ال به دی ال و تشکیل محصول جانبی می‌باشند [۶۰].

۳- روش‌های بهبود پایداری حرارتی

پلی‌یورتان‌های خالص عموماً پایداری حرارتی پایینی در دماهای بالا دارند و تجزیه حرارتی می‌تواند در دماهای فرآیندی بالای ۱۸۰ °C رخ دهد و بستگی به عواملی دارد که تاکنون بحث شد [۶۱].

۳-۱- تشکیل پلیمرهای پایدار حرارتی

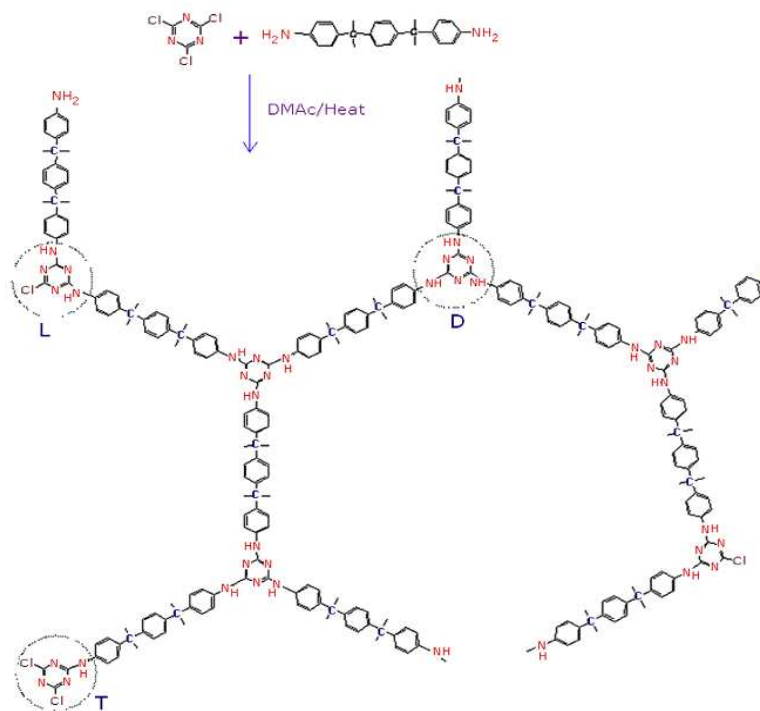
اصلاح شیمیایی اسکلت پلی‌یورتان از طریق اضافه کردن ساختارهای هتروحلوقی پایدار حرارتی مانند ایزوسیاناتورات، اکسازولیدین، ایمیدها، روش‌های مناسبی برای بهبود پایداری حرارتی می‌باشند. شکل ۳ تشکیل پلیمرهای پایدار حرارتی از این روش را نشان می‌دهد [۶۰، ۶۲]. کردومینوس و همکارانش^۳ گزارش کردند که پایداری حرارتی گروه‌های مختلف مقاوم حرارتی در پلی‌یورتان‌ها برای سیستم‌های مدل‌های بررسی شده، به ترتیب رابطه ۳ کاهش می‌یابد [۶۳، ۶۴].

(۳) ایزوسیانات‌ها (۳۸۰-۴۲۰ °C) < اکسازولیدین (۳۳۰-۳۶۰ °C)
< یورتان‌ها (۲۶۰-۳۶۰ °C)

^۱ Dibutyltin dilaurate

^۲ Ferric acetylacetonate

^۳ Kordomenos



شکل ۴- سنتز پلی آمین‌های پرشاخه انجام گرفته توسط ماه‌پاترا و کاراک [۷۲].

۳-۲- دیگر روش‌های بهبود پایداری حرارتی

روش‌های دیگری برای بهبود مقاومت حرارتی پلی‌یورتان‌ها وجود دارد: الف) استفاده از ترکیبات نرم شامل حلقه هترو حلقوی پایدار حرارتی، مانند یک حلقه تری‌آزین [۶۵] ب) شرکت پیوندهای آزومتین (-CH=N-) در ساختار پلی‌یورتان و ایجاد پلی‌آزومتین یورتان‌ها [۶۶، ۶۷]. ج) استفاده از پلی‌ال پرشاخه (HBP) یا پلی‌آمین پرشاخه (شکل ۴) [۶۸، ۷۲]. د) استفاده از غلظت زیادی حلقه آروماتیک در بخش سخت یا نرم [۷۰، ۷۱].

۴-۱- شرکت پرکننده‌ها در ترکیب

درجه بهبود پایداری حرارتی پلی‌یورتان‌ها به اندازه، شکل، طبیعت، مقدار پرکننده‌های مورد استفاده، یکنواختی پخش، و هم‌چنین درجه فعل و انفعال‌ها بین پرکننده‌های غیرآلی و بستر پلی‌یورتان بستگی دارد. بنابراین، عملکرد ایده‌آل با استفاده از پرکننده‌های غیرآلی در مقیاس نانو که به طور یکنواخت در بستر پخش شده و به طور قوی با بستر آلی واکنش می‌دهند، حاصل می‌شود [۷۳، ۷۴].

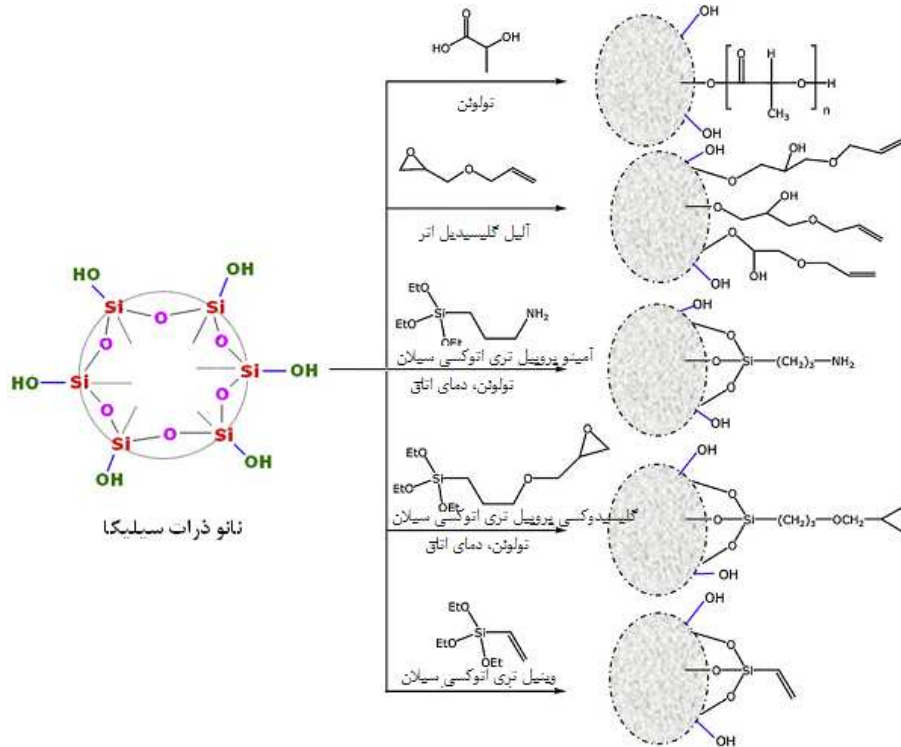
۴-۲- پیوند سیلیکا

اصلاح شیمیایی یا عامل‌دار کردن نانوذرات سیلیکا و اتصال سیلیکای اصلاح شده به پلی‌یورتان‌ها علاقه زیادی را جهت بهبود خواص و استفاده بالقوه در کاربردهای مختلف به خود اختصاص داد. اصلاح سطوح سیلیکا از طریق واکنش سیلانول‌های سطح با مولکول‌های آلی مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است [۷۵-۸۰].

۴-۳- هیبریدهای آلی- معدنی

پلی‌یورتان‌های هیبرید آلی- معدنی ذاتاً پایداری حرارتی و اکسیداسیونی بالایی دارند. دسته‌بندی هیبریدهای پلی‌یورتان به دو دسته انجام می‌گیرد، دسته اول آن‌هایی هستند که پیوندهای غیر کووالانس یا یونی- کووالانس بین فازهای آلی و معدنی دارند و دسته دوم پیوند کووالانس بین ترکیبات نرم آلی یا سخت معدنی از طریق یک واکنش شیمیایی، ایجاد می‌شود [۹].

¹ Hyperbranched Polyamine



شکل ۵- واکنش‌های اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا [۸۰].

استر پلی یورتان-سیلیکا استفاده می‌شود، تهیه کردند و بعد تغییرات تجزیه حرارتی را بررسی کردند [۸۰]. پلی استر یک سیستم ۴ جزئی است که از انیدرید فتالیک، آدیپیک اسید، نئوپنتیل گلیکول و BD تهیه شده است. هیبریدهای پلی یورتان-سیلیکا با محتواهای مختلف سیلیکا با دو روش تهیه شدند: (a) روش درجا (IS): سیلیکا سل با مونومرها مخلوط شده و پلیمریزاسیون تراکمی انجام شد، پلی استر هیدروکسیل شده نهایی با تریمر IPDI در نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل به میزان ۱:۱:۱ اصلاح شد، (b) روش آلیاژ (BL): سیلیکا سل به طور مستقیم با رزین پلی استر در دمای 165°C توسط هم‌زن قوی مخلوط شد و بعد توسط تریمر IPDI در همان نسبت نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل اصلاح شد. نتایج آن‌ها نشان داد که روش درجا فعل و انفعال قوی‌تری بین فازهای آلی و غیرآلی ایجاد کرد و جرم باقیمانده در 600°C با افزایش محتوای سیلیکا افزایش یافت [۸۲].

۴-۵- نانولوله‌های کربن (CNTها)

نانولوله‌های کربن قطری در مقیاس نانومتر دارند و چگالی پایین دارند و در نتیجه الیاف تقویتی ایده‌آلی برای نانوکامپوزیت‌ها محسوب می‌شوند. نیروهای ون‌دروالس قوی یا فعل و انفعال‌های پیوند π - π بین نانولوله‌های کربن، تشکیل خوشه‌ها را نتیجه می‌دهد که پخش یکنواخت را در بستر پلی‌یورتان سخت می‌کند [۸۱]. درجه پخش بستگی به اندازه ذرات پخش شده، خیس‌شوندگی^۷ ذرات توسط محیط پخش و هم چنین طبیعت نیروهای

۴-۳- سیلیکات‌های لایه لایه اصلاح آلی شده^۱

تالک، میکا، مونت‌موریلونیت (MMT)، هکتريت، رکتوریت، لپونیت و ساپونیت به خانواده فیلوسیلیکات‌ها می‌باشند. عموماً، رس‌های ایجاد شده به صورت طبیعی، ویژگی آب‌گریزی دارند و نیاز به اصلاح توسط واکنش با آمینو اسیدها، آلکیل آمونیم یا نمک‌های فسفونیم یا مواد فعال سطح کاتیونی دارند تا آن‌ها را آب‌دوست کند و به صورت آلی سازگار کند. وگرنه جدایی فاز و تجمع پرکننده رخ می‌دهد که عملکرد کلی کامپوزیت پلی‌یورتان را کاهش می‌دهد. بنابراین استفاده از ذرات رس آب‌گریز اصلاح شده آلی و پایدار به عنوان پرکننده‌ها، مطلوب است. لی و همکارانش^۲ نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان آب پایه/رس را مطالعه کردند و مشاهده کردند که فیلم‌های پلی‌یورتان پراکنش‌شونده در آب/رس شامل رس بیشتر، مقاومت حرارتی بالاتری نشان دادند [۸۱].

۴-۴- هیبریدهای پلی‌یورتان-سیلیکا به وسیله فرآیند سل-ژل

روش سل-ژل روشی به صرفه از نظر هزینه برای شرکت شبکه سیلیکا غیرآلی در پلی‌یورتان‌هاست و پلیمرهایی پایدار از نظر حرارت-اکسیداسیون به دلیل حضور شبکه Si-O-Si را نتیجه می‌دهد. چن و همکارانش^۳ سل سیلیکا را از آبکافت تترائوکسی سیلان (TEOS)^۴، که برای تهیه هیبرید پلی

^۱ Organically modified layered silicates

^۲ Montmorillonite

^۳ Lee

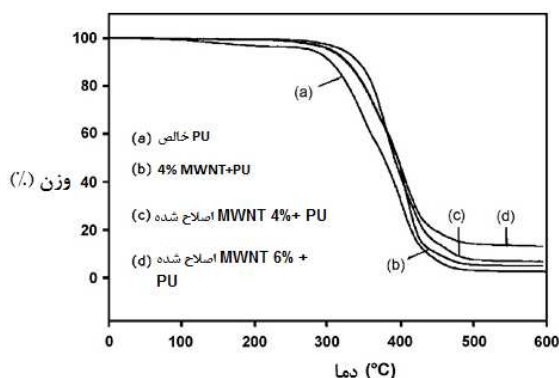
^۴ Chen

^۵ Tetraethoxysilane

^۶ Carbon nanotube

^۷ Water ability

مختلف می‌باشد و بنابراین عامل دار کردن چندگانه برای ایجاد مشتقات مطلوب فولرن که گروه‌های عاملی مناسب در هندسه‌ای خاص را دارند برای ایجاد اتصال کووالانس به پلی یورتان، روشی برای ایجاد شبکه‌های پایدار حرارتی است. تلاش‌های تحقیقاتی روی پلی یورتان‌های شبکه شده با فولرن، هنوز در پله اول است و فقط چندین گزارش موجود است [۹۰-۸۷]. شکل ۶ شرکت فولرن در پلی یورتان جهت افزایش پایداری حرارتی را نشان می‌دهد [۹۱].



نمودار ۱- نمودار حرارتی TGA (a) پلی یورتان خالص و (b) ترکیب پلی یورتان با نانوتربکیات MWNT اصلاح شده- پلی یورتان و MWNT خام با (c) ۴٪ وزنی بارگذاری MWNT اصلاح شده و (d) ۶٪ وزنی بارگذاری MWNT اصلاح شده [۸۵].

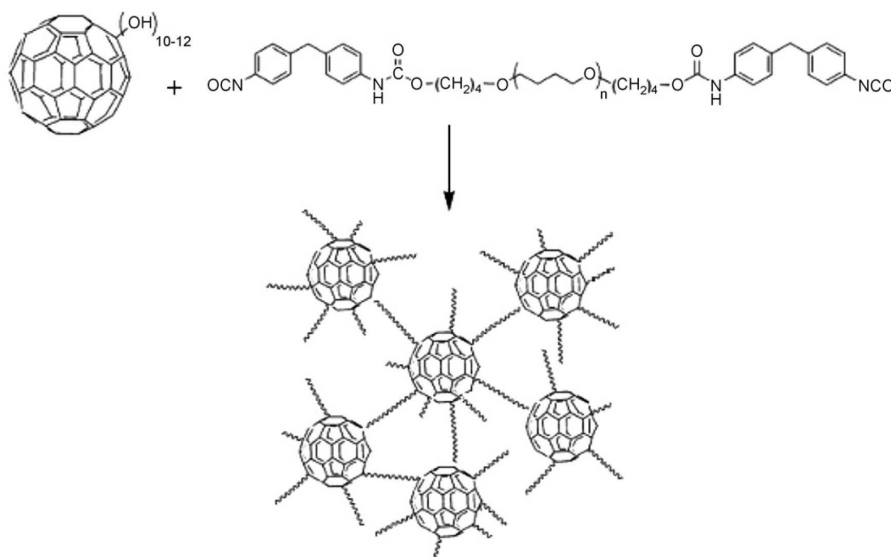
جاذب بین آن‌ها دارد. برای بهبود پخش‌شوندگی و سازگاری، اصلاحات فیزیکی و شیمیایی سطحی برای نانولوله‌های کربن صورت گرفته است. برای مثال زای و همکارانش^۱ از فرآیند آسیاب مکانیکی شیمیایی (همانند یک اصلاح فیزیکی) با کمک عامل پخش‌کننده برای پخش نانولوله‌های کربن در پلی ال استفاده کردند و نانوتربکیات پلی یورتان- نانولوله‌ها با پخش خوب تهیه کردند و مشاهده کردند که: (۱) نانولوله‌های کربن که به صورت یکنواخت پخش شده بودند پایداری اکسیداسیون- حرارتی را برای پلی یورتان در مجاورت سطوح لوله ایجاد می‌کنند، (۲) هدایت حرارتی تقویت شده ترکیب به راحتی انتقال حرارت را راحت کرد و بنابراین پایداری حرارتی را افزایش داد و (۳) نانولوله‌های کربن‌های پخش شده به صورت یکنواخت، ماکرورادیکال‌های پایدار CNT متصل شده به CNT را ایجاد می‌کنند. اصلاح CNTها به وسیله عامل دار کردن شیمیایی و اتصال کووالانس، به عنوان راهی موثر برای افزایش سازگاری و رسیدن به پخش یکنواخت CNTها داخل بسترهای پلی یورتان، مورد توجه است [۸۴].

۴-۶- پلی یورتان‌های حاوی فولرن^۲

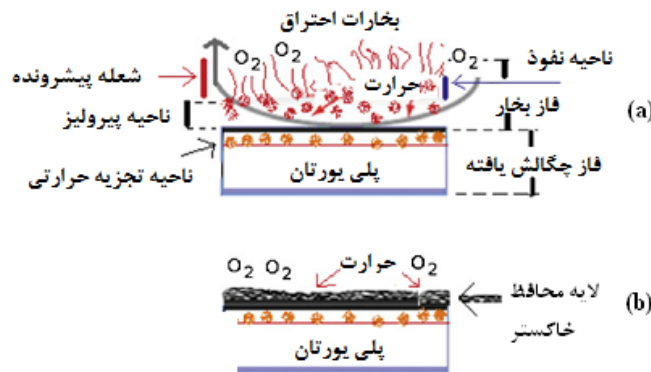
فولرن‌ها، آلوتروپ‌های کربن با ساختارهای کروی شکل هستند که می‌توانند ترکیبات پلی یورتان را پایدار حرارتی کنند [۸۶]. به کارگیری C₇₀, C₆₀, C₂₀ یا C₈₀ در بستر پلی یورتان اقدامی مهم از منظر فناوری است زیرا ترکیب مشخصات منحصر به فرد فولرن‌ها مانند چگالی پایین و استحکام فیزیکی خوب را با مزیت‌های شناخته شده پلی یورتان‌ها را ممکن می‌سازد. حلالیت پایین یا ناسازگاری C₆₀ مانع اصلی جهت به کارگیری در کاربردهای

³ Multiwall carbon nanotube

¹ Xia
² Fullerene



شکل ۶- شمای اصلاح فولرن و شرکت آن در ساختار پلی یورتان‌ها [۹۱].



شکل ۷- پلی یورتان بدون تاخیرانداز شعله، که رهائش حرارت زیادی را نتیجه داده است (a) و همراه با تاخیرانداز شعله، که رهائش حرارت پایینی را نتیجه داده است (b)، این شکل نشانگر فرآیندهای رخ داده حین احتراق است [۹۲].

فسفردار غیرآلی غیره است. تاخیراندازهای شعله از نوع افزودنی به طور گسترده‌ای در پلی یورتان‌ها استفاده می‌شوند، ولی محدودیت‌هایی مثل سازگاری ضعیف، فراریت بالا، افت خواص مکانیکی پلی یورتان و تشکیل مقدار اضافی کربن مونوکسید (CO) و دود در حین احتراق دارد [۹۶].

۵-۱-۲- تاخیراندازهای شعله از نوع فعال^۲

ترکیبات فسفردار شامل گروه‌های عاملی فعال که می‌توانند با یک گروه عاملی مناسب در پلی یورتان‌ها واکنش دهند، به طور گسترده‌ای به عنوان تاخیرانداز شعله از نوع فعال به کار برده می‌شوند. برای مثال، پلی ال‌های شامل فسفر یا هیدروکسی آلکیل فسفات‌ها مانند اتیلن گلیکول بیس فسفونات، اتیلن گلیکول بیس فسفات و غیره استفاده شده‌اند [۹۷-۹۹]. تاخیراندازهای شعله از نوع فعال مزیت‌هایی دارند (a) افزایش سازگاری بین پلیمر و تاخیرانداز شعله (b) تخریب نشدن مشخصات مکانیکی پلی یورتان (c) داشتن سازگاری هنگامی که گروه تاخیرانداز شعله بخشی از متصل کننده^۳ است و (d) استفاده از مقدار کم یا غلظت پایین برای تقویت تاخیراندازندگی شعله [۱۰۰].

۵-۲- سیستم‌های پفزا و غیرپفزا^۴

بر اساس ساز و کار تاخیراندازندگی شعله، پلی یورتان‌ها می‌توانند به انواع پفزا و غیرپفزا تقسیم شوند. استفاده از پلی یورتان‌های تاخیرانداز شعله پفکننده یکی از راحت‌ترین، اقتصادی‌ترین و به صرفه‌ترین روش‌های حفاظت مواد در مقابل آتش است. تاخیراندازنده‌های شعله پفکننده، در معرض شعله متورم می‌شوند و جرم فوم شده متخلخل کربن‌دار، به عنوان حاملی حرارتی برای هوا/O₂ و محصولات پیرولیز عمل می‌کند. در دمای بالا، لایه تشکیل شده روی سطح، مقاومتی در مقابل انتقال جرم و

۵- اشتعال پذیری پلی یورتان‌ها

اشتعال پذیری مواد پلی یورتان، خطری برای یکنواختی محصول و سلامتی انسان محسوب می‌شود. بنابراین، یافتن یک تاخیرانداز شعله مناسب یا سنتز یک پلی یورتان اشتعال ناپذیر ذاتی، چالشی مهم علمی است. اشتعال پذیری با تشکیل محصولات تجزیه گازی، قابل اشتعال در حین تجزیه اولیه در ارتباط است. اما، سرعت تجزیه و مقدار تجزیه با مقدار رشد شعله در ارتباط هستند و توسط آن کنترل می‌شوند. بنابراین، پلی یورتان‌های مقاوم در مقابل شعله می‌توانند توسط شرکت واحدهای ساختاری پایدار حرارتی که به راحتی تجزیه نشده اما هنگامی که تجزیه می‌شوند، محصولات غیراحتراق پذیر تولید می‌کنند، تهیه می‌شوند هدف استفاده از تاخیراندازهای شعله، پایین آوردن خطر ذاتی آتش‌گیری پلی یورتان، توسط پایین آوردن سرعت احتراق و پخش شعله در حضور آتش است. شکل ۷ فرآیندی که به طور معمول در حین احتراق پلی یورتان در حضور و غیاب یک تاخیرانداز شعله اتفاق می‌افتد را نشان می‌دهد [۹۲].

۵-۱- تاخیراندازهای شعله مورد استفاده

امروزه، توجه بیشتری به بهبود مشخصات تاخیراندازندگی شعله پلی یورتان‌ها می‌شود زیرا برای کاربردهایی مثل سیم و کابل، فوم‌های پلی یورتان در وسایل مختلف خانگی مانند مبلمان خانگی و تشک، داخل هواپیما، پوشش و لباس‌های مقاوم شعله و غیره ضروری است [۹۳].

۵-۱-۱- تاخیراندازهای شعله از نوع افزودنی^۱

مثال‌های تاخیراندازهای شعله از نوع افزودنی شامل: پارافین‌های هالوژنه شده، کلروفلوئورکربن‌ها (CFCs)، اکسایدهای غیرآلی و هیدروکساید‌ها [۹۴، ۹۵]، کربونات‌های غیرآلی، ترکیبات غیرآلی بوردار، ترکیبات

^۲ Reactive type of flame retardants

^۳ Binder

^۴ Intumescent and nonintumescent systems

^۱ Additive type of flame retardants

می‌کند) در حضور حرارت فشاری ایجاد می‌کند که در نهایت فاصله بین سطوح پایانه گرافیت را زیاد می‌کند [۱۰۶-۱۰۴]. بنابراین، وقتی که در معرض حرارت قرار می‌گیرد، گرافیت قابل انبساط ساختار لایه‌ای عایق حرارتی کرمی شکلی با چگالی پایین روی سطح پلی‌یورتان ایجاد می‌کند که از انتقال حرارت و اکسیژن جلوگیری کرده و عملکرد تاخیراندازندگی شعله خوبی را ایجاد می‌کند. بازده تاخیراندازندگی شعله از اندازه، چگالی و مقدار گرافیت قابل انبساط مورد استفاده، تاثیر می‌پذیرد [۹۷، ۱۰۱].

۵-۴- ملامین^۲

ملامین (پایدار حرارتی، پودر بلوری، دمای ذوب °C ۳۴۵) و مشتقات تاخیراندازهای شعله غیرهالوژنی هستند که به طور گسترده‌ای به عنوان افزودنی تاخیرانداز شعله در فرمولاسیون‌های مختلف مثل فوم‌های پلی‌یورتان قابل انعطاف به کار برده می‌شوند. عملکرد آن‌ها به عنوان افزودنی مقاومت در مقابل شعله به شرح زیر است [۱۱۷-۱۰۹]:

۱- در حین احتراق، انرژی حرارتی بستر پلی‌یورتان توسط ملامین جذب می‌شود.

۲- تولید بخارات نیتروژن‌دار غیرقابل احتراق از تجزیه ملامین، انواع گازهای قابل احتراق مشتق شده از تجزیه بستر پلی‌یورتان را رقیق می‌کند.

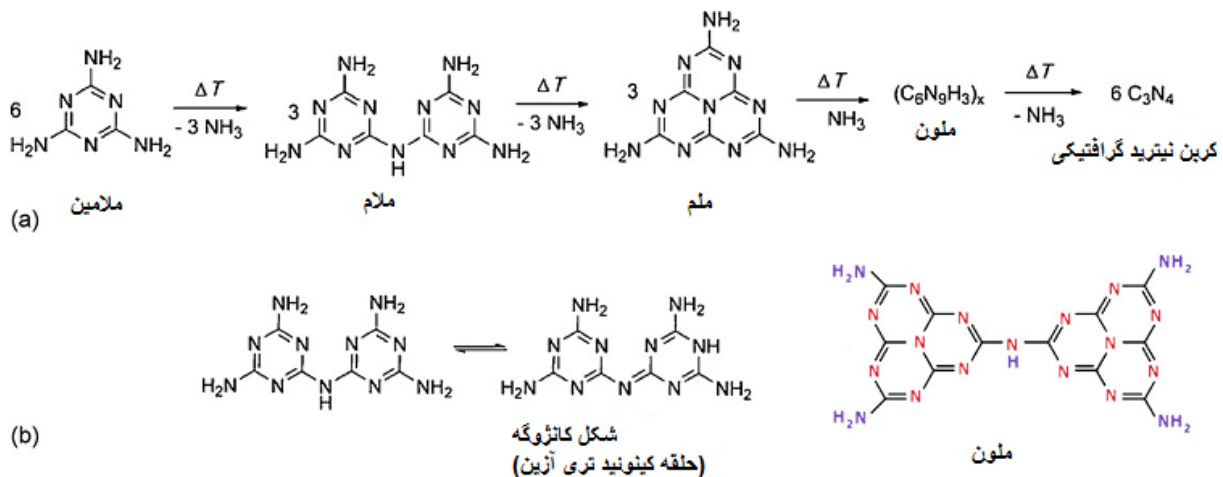
حرارت ایجاد می‌کند و عایق حرارتی خوبی برای زیرآیند به حساب می‌آید. بنابراین، یک سیستم پفزا، از پلی‌یورتان در مقابل آتش و حرارت محافظت می‌کند. این مسئله دمای سطح پلی‌یورتان زیرین را کاهش داده و تاخیری در بالا رفتن دمای سطح را ایجاد می‌کند. به علاوه این لایه پخش اکسیژن در محل پلی‌یورتان یعنی سطح احتراق را به تاخیر می‌اندازد [۱۰۲، ۱۰۱].

۵-۳- گرافیت قابل انبساط^۱

گرافیت قابل انبساط نوعی از تاخیرانداز شعله پفزا است که به طور موثری می‌تواند مشخصه تاخیراندازندگی شعله پلی‌یورتان‌ها را بهبود بخشد. گرافیت قابل انبساط به طور گسترده‌ای در فوم‌های پلی‌یورتان استفاده می‌شوند. این فوم‌ها در صندلی هواپیما و دیگر وسایل نقلیه و هم‌چنین به عنوان عایق حرارتی و صوتی در ماشین‌ها استفاده می‌شوند، البته اصلاح شیمیایی خاص این مواد قبل از استفاده ضروری است. در صنعت ساختمان‌سازی، چنین فوم‌های پلی‌یورتانی به عنوان نوارهای درزگیری برای درها و پنجره‌ها مورد استفاده‌اند [۱۰۳]. گرافیت قابل انبساط عاری از هالوژن است و به طور عمده در فاز چگالیده شده عمل می‌کند و بدین وسیله به میزان زیادی چگالی دود را کاهش می‌دهد. به علاوه، لایه کربن منبسط شده به عنوان لایه عایق عمل کرده و انتقال حرارت را کاهش می‌دهد. تجزیه ترکیبات جا داده شده (یعنی H₂SO₄ به آب و گاز SO₂ تجزیه می‌شود) همان‌طور که اکسیداسیون گرافیت قابل انبساط توسط اسید (H₂SO₄) اکسید شده و CO₂ و SO₂ در حدود °C ۲۲۰ ایجاد

² Melamine

¹ Expandable graphite



شکل ۸-۱ (a) تجزیه حرارتی ملامین و تشکیل ملام، ملَم، ملون و کربن نیتريد گرافیتی، (b) دو شکل مبادل با هم از ملام [۱۱۸].

مناسب مانند سیکلوفسفازن‌های انتها هیدروکسیل با یک پیش پلیمر پلیمر به دام افتاده بین سیانات [۱۲۹].

۵-۷- گروه‌های آزیریدین^۶

گروه‌های آزیریدین می‌توانند با گروه‌های آویزان کربوکسیلیک در پلی‌یورتان‌های پراکنش‌شونده در آب آنیونی واکنش داده و به تشکیل شبکه شبکه‌شده‌ای بیانجامد. بنابراین زدن عوامل پخت آزیریدین فسفردار در پلی‌یورتان‌های پراکنش‌شونده در آب آنیونی آبدار، راهی موثر برای بهبود پایداری حرارتی و گرفتن تاخیراندازندگی شعله است [۹، ۱۰، ۱۳۰، ۱۳۱].

۵-۸- آزیریدینیل فسفازن

هوانگ و همکارانش نشان دادند که مقدار کمی از آزیریدینیل فسفازن (NPAZ) (تاخیرانداز شعله فعال) در یک پلی‌یورتان پراکنش‌شونده در آب آنیونی برای بهبود مشخصات مکانیکی و حرارتی پلی‌یورتان‌های پراکنش‌شونده در آب به میزان قابل توجهی کافی است NPAZ از واکنش جانیشینی نوکلئوفیکی با $(N=PCl_3)_2$ با آزیریدین تهیه شد. [۱۳۲].

۵-۹- ترکیبات بوردار

اصلاح شیمیایی یک زنجیر پلی‌یورتان با ترکیبات بوردار منجر به بهبود مقاومت در مقابل شعله می‌شود [۹، ۱۳۳]. ترکیبات خوشه‌ای آلی بوران مانند ایزوساهدرال کربوران‌ها پایداری شیمیایی و حرارتی قابل توجهی دارند [۱۳۴، ۱۳۵]. این امر هنگامی امکان‌پذیر است که پیشرفت مشتقات گسترده محصولات جانیشینی همراه با گروه‌های عاملی مناسب بتوانند با پیش پلیمر پلی‌یورتان همراه با گروه‌های عاملی کامل واکنش دهند. بنابراین، اختلافات ساختاری گروه‌های کربوران معلق روی اسکلت اصلی پلی‌یورتان را ایجاد کند یا باعث شود که واحدهای کربوران در زنجیرهای پلی‌یورتان به هم با استر، آمید و دیگر گروه‌های عاملی که به طور مستقیم به کربوران کربن متصل‌اند، وصل شود [۱۳۶، ۱۳۷، ۱۰].

۵-۱۰- ترکیبات آلی سیلیکونی

پژوهش قابل توجهی نشان داده است که اضافه کردن مقدار بسیار کمی از ترکیبات فعال از نوع سیلیکون می‌تواند به طور قابل توجهی پایداری حرارتی و تاخیراندازندگی شعله پلی‌یورتان‌ها را بهبود بخشد. این به دلیل این واقعیت است که ترکیبات سیلیکون مقدار بیشتر ترکیبات آلی قابل احتراق را کاهش داده و لایه‌های حامل پسماند سیلیکاتی ایجاد می‌کند که انتقال حرارتی و جرم در آن به وجود می‌آورد. تاخیراندازهای شعله سیلیکونی از آن جایی که دود کم و ضدخورنده در حین احتراق تولید می‌کنند، دوست‌دار محیط زیست هستند [۱۴۰-۱۳۸].

۳- علاوه بر تصعید ملامین که بالای 250°C رخ می‌دهد در حین حرارت‌دهی ملامین مشخص شده است که تراکم گرمای پیش برنده با حذف آمونیا (یک رقیق‌کننده شعله) و تشکیل محصولات پلیمری مثل ملام^۱، ملوم^۲ و ملون^۳ می‌شود. این محصولات متراکم شامل لایه هسته شامل لایه کر سطحی (۷/۷) و نسبت به ملامین در مقابل حرارت پایداری است (ملامین حدود 350°C ، ملوم حدود 450°C و ملون حدود 600°C) (شکل ۸).

۵-۵- ترکیبات آلی فسفردار

فسفر، عنصری موثر برای ایجاد مقاومت در مقابل آتش خوب برای پلی‌یورتان‌هاست. ترکیبات فسفردار مانند فسفین، فسفین اکساید، ترکیبات فسفونیم، فسفونات، فسفات و فسفات گروه مهمی از تاخیراندازهای شعله دوست‌دار محیط زیست هستند که مزایایی مانند سمیت کم، عدم آزادسازی گاز سمی یعنی دی‌اکسید و اسیدهای هالوژن در حین احتراق، و همچنین تولید دود کم در حین سوختن دارند. تاخیراندازندگی شعله پلی‌یورتان‌ها بستگی به ساختارهای الیگومرهای فسفردار دارد. بازده افزوده شده هسته پلی‌یورتان‌های فسفردار به این واقعیت که فسفر هم کربانیزاسیون را بهبود می‌بخشد و هم از احتراق جلوگیری می‌کند، مربوط است [۱۱۹-۱۲۱].

۵-۶- پلی‌یورتان با سیکلوتری فسفازن‌ها^۴

اخیراً، پژوهشگران روی پلیمرهای هیبریدی غیرآلی-آلی شامل سیکلوفسفازن‌ها به عنوان گروه‌های جانبی روی زنجیر کربن که یکی از روش‌هایی است که به وسیله آن مقاومت حرارتی و تاخیراندازندگی خوب برای پلی‌یورتان‌ها حاصل می‌شود کار کرده‌اند [۱۲۲-۱۲۵]. سیکلوتری فسفازن‌ها شامل یک حلقه غیرآلی با سه واحد $P=N$ هستند و مشخصات حرارتی غیرمعمولی مانند تاخیراندازی شعله و خود خاموش‌شوندگی نشان می‌دهند. چندین نوع از سیکلوفسفازن‌ها با مشخصات مختلف از هگزاکلوروسیکلوتری فسفازن^۵ $(N=PCl_2)_3$ می‌تواند سنتز شود [۱۲۸-۱۲۶، ۱۲۴]. گروه‌های کلردار سیکلوتری فسفازن‌ها به اتم فسفر متصل شده‌اند و می‌توانند به راحتی به وسیله الکترون دوست‌های مختلف برای تشکیل سیکلوتری فسفازن‌ها فعال جایگزین شوند. $(N=PCl_2)_3$ می‌تواند توسط جایگزین شونده‌های آلی مختلف، عامل‌دار شوند که برای اصلاح مواد پلی‌یورتانی این کار سودمند است. دو راه ممکن برای گرفتن پلی‌یورتان‌های شامل سیکلوتری فسفازن‌ها وجود دارد: (۱) واکنش سیکلوفسفازن‌ها قابل پلیمریزه شدن وینیل‌دار، آکریلیک یا گروه‌های متاکریلیک متصل شده به فسفر به وسیله پیوندهای P-O یا P-C با پلی‌یورتان‌های انتهای آکریلات/متاکریلات و (۲) پلیمرزاسیون تراکمی سیکلوتری فسفازن‌های دو عاملی با جانیشینی‌های

¹ Melam

² Melem

³ Melon

⁴ Cyclotriphosphazen

⁵ Hexachlorocyclotriphosphazene

⁶Aziridinnyle

۶- آزمون‌های حرارتی

۶-۱- آزمون‌های مربوط به پایداری حرارتی

آزمون حرارتی جرم‌سنجی (TGA) یک روش تحلیلی است که وزن یک نمونه کوچک از ماده (معمولاً ۱۰ میلی‌گرم یا کمتر) را با گذشت زمان یا دما اندازه‌گیری می‌کند و بنابراین توصیفی کمی از پایداری حرارتی ماده و مقدار پسماند مربوطه ارائه می‌دهد. اندازه‌گیری، بطور معمول در اتمسفرهایی مانند نیتروژن، هلیوم، آرگون، اکسیژن و یا هوا، برای دریافتن پایداری حرارتی مواد در اتمسفر راکد یا مطالعه پایداری حرارتی-اکسیداسیون به کار برده می‌شود.

آزمایشات TGA می‌توانند به صورت اندازه‌گیری‌های کاهش وزن هم‌دما یا غیرهم‌دما انجام شوند. روش هم‌دما نیاز به دادن گرمای یکنواختی به نمونه پلیمری برای رسیدن به دمای مطلوب و نگه داشتن نمونه در همان دما برای مدت زمانی مشخص دارد. از طرف دیگر، روش‌های غیرهم‌دما، نیاز به یک برنامه با افزایش خطی دمای نمونه نسبت به زمان را دارد. اندازه‌گیری‌های TGA با وزن کردن دقیق نمونه با یک ترازوی بسیار دقیق در ظرف مخصوص نمونه است شروع می‌شود. سپس ظرف در یک کوره کوچک که به روش الکتریکی گرم می‌شود و شامل یک ترموکوپل که به طور دقیق دما را اندازه می‌گیرد، قرار داده می‌شود. از آن جایی که دستگاه، وزن نمونه را با گذشت زمان اندازه‌گیری می‌کند، بنابراین این وسیله نیاز به دقت زیادی در اندازه‌گیری وزن (w_t)، دما (T)، تغییرات دما (ΔT)، و زمان (t) دارد. وقتی که آزمایش تمام شد، داده‌ها می‌توانند به صورت تغییرات وزن بر حسب دما که به عنوان نمودار حرارتی TGA شناخته می‌شود، ارائه شوند [۱۴۱، ۱۴۲]. علاوه بر مطالعه سینتیک مراحل تجزیه حرارتی، پژوهشگران سعی بر آن دارند تا از طبیعت فرآیند پیچیده تجزیه، آگاه شوند. پیرولیز^۱ - کروماتوگرافی گازی^۲ / طیف‌سنجی جرمی^۳ (Py-GC/MS)، روشی ساده، سریع، قابل اعتماد، حساس و تکرارپذیر است و به‌طور گسترده‌ای برای شناسایی مواد فرار تشکیل شده در حین تجزیه حرارتی پلیمر، به کار برده می‌شود. پیرولیز، اطلاعات فراوانی برای بررسی ساختار پلیمرها می‌دهد. شناسایی محصولات تجزیه در ماه‌ها، زمان‌ها، سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی و اطلاعاتی در مورد سازوکارهای تجزیه می‌دهد [۱۴۳-۱۴۵]. ترکیب کردن یک دستگاه TGA و یک آنالیزگر دیگر مانند طیف‌سنج تبدیل فوری زیرقرمز^۴ (FTIR) یا یک طیف‌سنج جرمی (MS)، روش قدرتمندی است که اطلاعاتی از تعادل حرارتی همانند اطلاعاتی در مورد اجزای سازنده را به طور هم‌زمان می‌دهد. تعیین محصولات فرار منتشره در حین تجزیه حرارتی با استفاده از تحلیل‌های TGA-MS یا TGA-FTIR اطلاعاتی مهم در مورد طبیعت و سازوکار تجزیه حرارتی می‌دهد [۱۴۶]. ترکیب یک دستگاه TGA در کنار طیف‌سنج جرمی اندازه‌گیری‌هایی با حساسیت و دقت بالا برای غلظت‌های بسیار پایین از گازهای منتشره در

حین فرآیند تجزیه، را ممکن می‌سازد. طیف‌سنج جرمی به‌طور پیوسته طیف‌های جرمی را اندازه می‌گیرد و شدت ویژگی‌های شکست یونی را نشان می‌دهد. از طرف دیگر، آزمون TGA/FTIR می‌تواند اطلاعات زیادی را جمع به کاهش وزن با توجه به وزن و دما، سینتیک تجزیه، واکنش تشکیل زغال و تجزیه گروه‌های عاملی را نشان بدهد. دستگاه TGA-FTIR شامل نمونه در یک کوره است و زمانی که نمونه گرما داده می‌شود، محصولات تجزیه حرارتی تشکیل می‌شوند. سیستم TGA-FTIR شامل مشترک مناسبی دارد که از آن جا حمل محصولات گازی تجزیه‌ای از کوره TGA برای سیستم تشخیص یک طیف FTIR برده می‌شود، برای مثال روشی شامل حمل محصولات فرار منتشره از کوره به‌طور مستقیم به اتاقک گازی FTIR که در آن گازها تجزیه تحلیل می‌شوند، به کار می‌روند [۱۴۷].

۶-۲- آزمون‌های مربوط به مقاومت در مقابل شعله

۶-۲-۱- کالریمتری قیفی^۵، شاخص حدقلی اکسیژن^۶ و آزمون 94-UL

آزمایش کالریمتری قیفی، به‌طور گسترده‌ای برای ارزیابی عملکرد پلیمرهای مقاوم در مقابل آتش به کار برده می‌شود و در حال حاضر یکی از پیشرفته‌ترین روش‌ها برای تعیین رفتار آتش‌گیری مواد است. دستگاه آزمایش، شامل یک گرم‌کننده الکتریکی، یک منبع احتراق و یک سیستم جمع‌آوری گاز می‌باشد. آزمایشات اصلی کالریمتری قیفی برپایه اندازه‌گیری کاهش غلظت اکسیژن در گازهای احتراقی نمونه است. این آزمون، امکان ارزیابی زمان احتراق، سرعت آزاد شدن حرارت^۷ (HRR) و کاهش جرم، ناحیه خاص خاموش‌سازی، آتش‌گیری، احتراق‌پذیری، تولید دود و تولید گازهای سمی را می‌دهد. معمولاً، ماده مورد بررسی با شدت حرارتی مشابه با موقعیت آتش (۷۵-۲۵ کیلووات بر مترمربع) و احتراق، تجزیه می‌شود و آزادسازی حرارت و میزان تشکیل دود، اندازه‌گیری می‌شود. معمولاً گرمای احتراق هر ماده آلی بارتباط مستقیم با میزان اکسیژن مورد نیاز برای احتراق که در آن ۱۳/۱ مگاژول گرما به ازای هر یک کیلوگرم اکسیژن مصرفی، آزاد می‌شود، را دارد [۱۴۸]. کالریمتری قیفی، تحلیل‌های کمی، جهت تحقیقات مواد اشتعال‌پذیر، توسط عواملی مانند سرعت گرمای آزاد شده، زمان احتراق^۸، کل حرارت آزاد شده^۹ و سرعت کاهش وزن^{۱۰}، را ممکن می‌سازد. سرعت رهائش حرارت، اندازه‌گیری کلیدی برای ارزیابی خطرناکی شعله مواد و محصولات است همین‌طور که اندازه آتش، سرعت رشد آتش و به دنبال آن رهائش دود و گازهای سمی را کمی‌سازی می‌کند. اگر نمودار کالریمتری قیفی گرفته شود، می‌تواند دود خروجی را همانند نسبت CO/CO₂ خروجی کمی‌سازی کند [۱۴۹]. آزمون‌های کالریمتری مخروطی می‌توانند مطابق استانداردهای بین‌المللی مانند ASTM E1354، ASTM 1356-90، BS 476، ASTM

⁵ Cone calorimeter

⁶ limiting oxygen index (LOI)

⁷ Heat release rate (HRR)

⁸ Time to ignition (TTI)

⁹ THR

¹⁰ MLR

¹ Pyrolysis (Py)

² Gas chromatography (GC)

³ Mass spectrometry (MS)

⁴ Fourier transform infrared spectroscopy

عهده دارد و مشخصات مواد و خطرناک بودن آن‌ها را تعیین می‌کند. آزمون‌های UL-94، پلاستیک‌ها را با توجه به روشی که در ضخامت‌ها و جهت‌های مختلف‌شان سوزانده می‌شود، تقسیم می‌کند [۱۵۱]. آزمون‌های UL-94 شامل آزمایش‌هایی برای نمونه‌های میله‌ای شکل در حالت عمودی یا افقی است [۱۵۲-۱۴۸].

۷- نتیجه‌گیری

پلی‌یورتان‌ها از جمله مواد با کاربردهای مختلف هستند که نیاز به آن‌ها به عنوان مواد صنعتی با کارایی بالا در حال رشد است. دانستن اصول شیمیایی و عوامل موثر در ساختار و عملکرد پلی‌یورتان‌ها می‌تواند منجر به تولید محصولاتی با مشخصه‌های خاص شود. از میان این خصوصیات می‌توان به بهبود پایداری حرارتی و مقاومت در مقابل شعله در پلی‌یورتان‌ها اشاره نمود. مطالعات انجام گرفته حاکی از آن است که برخی از عوامل مرتبط با مشخصات ساختاری پلی‌یورتان‌ها مانند ساختار بخش نرم و سخت، بسط‌دهنده زنجیر، غلظت کاتالیست و غیره علاوه بر تولید محصولات جدید بر مشخصه‌های حرارتی یورتان‌ها تاثیر گذار می‌باشند. روش‌های مختلف دیگر اصلاح ساختار با شرکت‌دادن عامل‌های پایدار حرارتی در ساختار اصلی و روش‌های بهبود پایداری حرارتی پلی‌یورتان‌ها با استفاده از تشکیل نانوکامپوزیت‌ها، ساختار شبکه شده Si-O-Si در زنجیره اصلی پلی‌یورتان، استفاده از CNT و فولرن‌های عامل‌دار شده به عنوان آخرین ابزارها برای مهندسی ساختار پلی‌یورتان نشان داده شد که پایداری حرارتی را بهبود می‌بخشند. همچنین مروری بر سازوکار ایجاد تاخیر در شعله مشخص می‌کند که تاخیراندازهای شعله فسفری و هالوژنه، دارای محدودیت‌های زیست محیطی هستند. تلاش‌های پژوهشی اخیر، تاخیراندازهای شعله فعالی هستند که می‌تواند به صورت گروه‌های عاملی مناسب به زنجیره یورتانی پیچسب و عملکرد مناسبی را به همراه داشته باشند.

E1474 و ISO 5660 مورد ارزیابی قرار گیرد [۱۴۸]. شاخص حداقلی اکسیژن یا شاخص اکسیژن، روشی برای ارزیابی اشتعال‌پذیری مواد است. شاخص اکسیژن به عنوان حداقل غلظت اکسیژن در مخلوط اکسیژن-نیتروژن مورد نیاز برای برای نگهداری سوختن یک نمونه که به صورت عمودی قرار داده شده، تعریف می‌شود. بنابراین، هر چه اکسیژن مورد نیاز بیشتر باشد (شاخص حداقلی اکسیژن بالاتر)، اثر مقاومت در مقابل شعله بالاتر است. شاخص اکسیژن توسط رابطه ۴ تعیین می‌شود. لازم به ذکر است که شاخص اکسیژن در هوا برابر با ۲۱ می‌باشد [۱۵۰].

$$\text{oxygen index} = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2] + [\text{N}_2]} \times 100 \quad (4)$$

از آن جایی که هوا شامل ۲۱٪ اکسیژن است، موادی با LOI زیر ۲۱ قابل احتراق هستند در حالیکه آن‌هایی که LOI‌هایشان بالای ۲۱ است خود خاموش‌شونده است. بنابراین هر چه مقادیر LOI بالاتر رود، نمایشگر، مقاومت شعله بهتر و هر چه کمتر باشد نمایانگر مواد اشتعال‌پذیرتر است [۱۴۹]. آزمون‌های ابتدایی، برای اولین بار، برای تعیین نسبت تقریبی اکسیژن به نیتروژن مورد نیاز برای مواد، انجام شدند. این روش، هنگامی عملی است که مواد با سرعتی یکنواخت و کم، بعد از احتراق می‌سوزند. محتوای اکسیژن از مخلوط اکسیژن و نیتروژن بعد از آن کم شده تا این که نمونه آزمایش شروع به سوختن می‌کند. بعد از کم شدن غلظت اکسیژن بعدی (یک کاهش ۰/۲٪ در محتوای اکسیژن)، نمونه آزمایش باید خاموش شود. شاخص اکسیژن می‌تواند توسط استانداردهای ASTM2863، ISO 4589، DIN 4102-B2 و NF T51-071 تعیین شود. آزمون‌های UL-94 افقی (ASTM D 635، IEC 60707، ISO 1210، IEC 60695-11-10) و عمودی (ASTM D635-)، برای آزمون اشتعال‌پذیری و ایمنی به آتش مواد پلاستیکی به کار برده می‌شود. آزمایشگاه‌های آندر رایت^۱ که سازمانی غیرانتفاعی است، این ارزیابی‌ها را به

¹ Underwriters

۸- مراجع

1. S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, "Properties of linear elastomeric polyurethanes", J. Appl. Polym. Sci. 10, 1837-44, 1966.
2. H. J. Fabris, "Thermal and oxidative stability of urethanes", Technomic publication, 1976.
3. K. Pielichowski, D. Slotwinska, E. Dziwinski, "Segmented MDI/HDMI-based polyurethanes with lowered flammability", J. Appl. Polym. Sci. 91, 3214-24, 2004.
4. F. Gaboriaud, J. P. Vantelon, "Mechanism of thermal degradation of polyurethane based on MDI and propoxylated trimethylol propane", J. Polym. Sci. Chem. Ed. 20, 2063-71, 1982.
5. A. Ballistreri, S. Foti, P. Maravigna, G. Montaudo, E. Scamporrino, "Mechanism of thermal degradation of polyurethanes investigated by direct pyrolysis in the mass spectrometer", J. Polym. Sci. Chem. Ed. 18, 1923-31, 1980.
6. R. B. Barendregt, P. J. V. D. Berg, "The degradation of polyurethane", Thermochim Acta. 38, 181-95, 1980.
7. T. Gupta, B. Adhikari, "Thermal degradation and stability of HTPB-based polyurethane and polyurethaneureas", Thermochim Acta. 402, 169-81, 2003.
8. M. Barikani, C. Hepburn, "Isocyanurate crosslinking as a means of producing thermally stable polyurethane elastomers", Cell Polym. 5, 169-85, 1986.
9. D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, "Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications", Prog Polym Sci. 32, 352-418, 2007.
10. J. C. Scaiano, "Laser pyrolysis in polymer chemistry", Amsterdam, Elsevier, 1989.
11. R. B. Prime, J. M. Burns, M. L. Karmin, C. H. Moy, "Applications of DMA and TGA to quality and process

- control in the manufacture of magnetic coatings", *J. Coat. Technol.* 60, 55-60, **1988**.
12. M. Neag, L. Floyd, S. Manzuk, "The application of thermogravimetry to the service life prediction of coatings", *Polym. Mater. Sci. Eng.* 68, 331-3, **1993**.
 13. K. Pielichowski, "Thermal behavior and flammability of polyurethanes based on diphenylmethane-4,4'-diisocyanate and incorporating 3-chloro-1,2-propanediol in the main chain, *Polym J.* 29, 848-53, **1997**.
 14. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, "Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersion", *Polym Degrad Stabil.* 70, 49-67, **2000**.
 15. S. Oprea, "Effect of structure on the thermal stability of curable polyester urethane urea acrylates", *Polym. Degrad. Stabil.* 75, 9-15, **2002**.
 16. M. A. Semsarzadeh, A. H. Navarchian, "Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration in structure, Thermal stability and crosslink density of poly(urethane-isocyanurate)", *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 963-72, **2003**.
 17. G. Mathur, J. E. Kresta, K. C. Frisch, "In: frisch KC, reegen SL, editors. "Stabilization of polyether-urethanes and polyether (urethane-urea) block copolymers", *Advances in urethane science and technology*, vol. 6. Westport: Technomic Publication, 103-72, **1978**.
 18. D. J. Liaw, "The relative physical and thermal properties of polyurethane elastomers: effect of chain extenders of bisphenols, diisocyanate and polyol structure", *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 1251-65, **1977**.
 19. Y. Zhang, S. Shang, X. Zhang, D. Wang, D. J. Hourston, "Influence of the composition of rosin-based rigid polyurethane foams on their thermal stability", *J. Appl. Polym. Sci.* 59, 1167-71, **1996**.
 20. Y. M. Song, W. C. Chen, T. L. Yu, K. Linliu, Y. H. Tseng, "Effect of isocyanate on the crystallinity of oligourethanes based on the cycloaliphatic diisocyanate trans,trans-4,4'-methylenebis(cyclohexylisocyanate)", *Macromol. Chem. Phys.* 62, 827-342, **1996**.
 21. C. Steinlein, L. Hernandez, C. D. Eisenbach, "Synthesis and thermal stability of oligourethanes based on the cycloaliphatic diisocyanate trans,trans-4,4'-methylenebis(cyclohexylisocyanate)", *Macromol Chem Phys.* 197, 3365-82, **1996**.
 22. Z. S. Petrovic, Z. Zavargo, J. H. Flynn, W. J. Machnight, "Thermal degradation of segmented polyurethanes", *J. Appl. Polym. Sci.* 51, 1087-95, **1994**.
 23. L. G. Lage, Y. Kawano, "Thermal degradation of biomedical polyurethanes- a kinetic study using high resolution thermogravimetry", *J. Appl. Polym. Sci.* 79, 910-9, **2001**.
 24. H. K. Lee, S. W. Ko, "Structure and thermal properties of polyether polyurethane urea elastomers", *J. Appl. Polym. Sci.* 50, 1269-80, **1993**.
 25. N. Grassie, G. A. P. Mendoza, "Thermal degradation of polyether-urethane: 5, Polyether-urethanes prepared by from methylene bis (4-phenylisocyanate) and high molecular weight poly (ethylene glycols) and the effect of ammonium polyphosphate, *Polym Degrad Stabil.* 11, 359-79, **1985**.
 26. M. Day, J. D. Cooney, M. Mackinnon, "Degradation of contaminated plastics: a kinetic study", *Polym. Stabil.* 48, 341-9, **1995**.
 27. Y. Zhang, S. Shang, X. Zhang, D. Wang, D. J. Hourston, "Influence of structure of hydroxyl-terminated maleopimaric acid ester on thermal stability of rigid polyurethane foams", *J. Appl. Polym. Sci.* 58, 1803-9, **1995**.
 28. R. Bilbao, J. F. Mastral, J. Ceamanos, M. E. Aldea, "Kinetics of the thermal decomposition of polyurethane foams in nitrogen and air atmospheres", *J. Anal. Appl. pyrolysis.* 37, 69-82, **1996**.
 29. A. W. Benbow, C. F. Cullis, "Combustion of flexible polyurethane foams, mechanisms and evaluation of flame retardance", *Combustion flame.* 24, 217-30, **1975**.
 30. G. Mathur, J. E. Kresta, K. C. Frisch, "Stabilization of polyether-urethanes and polyether (urethane-urea) block copolymers", Technomic Publication, **1978**.
 31. H. J. Friedman, "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry- application to a phenolic resin", *J. Polym. Sci.* 6, 183-95, **1964**.
 32. X. S. Wang, X. G. Li, D. Yan, "Thermal decomposition kinetics of poly (trimethylene terephthalate)", *Polym. Degrad. Stabil.* 69, 361-72, **2000**.
 33. A. W. Coats, J. P. Redfern, "Kinetic parameters from thermogravimetric traces", *Nature.* 201, 68-9, **1964**.
 34. H. H. Horowitz, G. Metzger, "A new analysis of thermogravimetric traces", *Anal. Chem.* 35, 1464-8, **1963**.
 35. J. R. MacCallum, J. Tanner, "Derivation of rate equations used in thermogravimetry", *Nature.* 225, 1127-8, **1970**.
 36. D. W. Van. Krevelen, C. Van. Heerden, F. J. Huntjens, "Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds", *Fuel.* 30, 253-8, **1951**.
 37. A. C. Lua, J. Su, "Isothermal and non-isothermal pyrolysis kinetics of Kapton Polyimide", *Polym. Degrad. Stabil.* 91, 144-53, **2006**.
 38. A. Broido, "A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data", *J. Polym. Phys.* 7, 1761-73, **1969**.
 39. S. Saikrasun, O. Wongkalasin, "Thermal decomposition kinetics of thermotropic liquid crystalline p-hydroxy benzoic acid/poly (ethylene terephthalate) copolyester", *Polym. Degrad. Stabil.* 88, 300-8, **2005**.
 40. J. H. Flynn, L. A. Wall, "A quick method for determination of activation energy from thermogravimetric data", *J. Polym. Sci. Part B Polym Lett.* 4, 323-8, **1966**.
 41. L. Li, A. Zhang, D. Chan, Z. Qing, "Thermal stabilities and the thermal degradation kinetics of polyimides", *Polym. Degrad. Stabil.* 84, 369-73, **2004**.
 42. M. Ereceg, T. Kovacic, S. Perinovic, "Kinetics analysis of the non-isothermal degradation of poly (3-hydroxybutyrate) nanocomposites", *Thermochim Acta.* 476, 44-50, **2008**.
 43. B. Y. Liu, X. J. Zhao, X. H. Wang, F. S. Wang, "Thermal degradation kinetics of poly (propylene carbonate) obtained from the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide", *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 947-53, **2003**.
 44. K. Heide, W. Holand, H. Golker, K. Seyfaarth, B. Sauer, "Die bestimmung kinetischer parameter endothermer zersetzungsreaktion unter nicht-isothermen bedingungen", *Thermochim Acta.* 13, 365-78, **1975**.
 45. I. Vachuska, M. Voboril, "Kinetic data computation from non-isothermal thermogravimetric curves of non-uniform heating rate", *Thermochim Acta.* 2, 379-92, **1971**.
 46. V. Sharma, P. P. Kundu, "Condensation polymers from natural oils", *Prog. Polym. Sci.* 33, 1199-215, **2008**.
 47. Y. Lu, R. C. Larock, "Soyabean-oil-based waterborne polyurethane dispersions: effects of polyol functionality and hard segment content on properties, "Biomacromolecules. 9, 3332-40, **2008**.
 48. G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz, "Poly (ether urethane) networks from renewable resources as candidate biomaterials: synthesis and characterization", *Biomacromolecules.* 8, 686-92, **2007**.
 49. D. Liu, H. Tian, L. Zhang, R. P. Chang, "Structural and properties of blend films prepared from castor oil-based polyurethane/soy protein derivative", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 9330-6, **2008**.

50. E. Hablot, D. Zheng, M. Bouquey, L. Aveirous, "Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties", *Macromol. Mater. Eng.* 293, 922-9, **2008**.
51. J. Liu, D. Ma, "Study on synthesis and thermal properties of polyurethane-imide copolymers with multiple hard segments", *Appl. Polym. Sci.* 84, 2206-15, **2002**.
52. Y. Li, T. Gao, K. Linliu, C. R. Desper, B. Chu, "Multiphase structure of a segmented polyurethane: effects of temperature and annealing", *Macromolecules.* 25, 7365-72, **1992**.
53. S. Sarkar, B. Adhikari, "Thermal stability of lingnin-hydroxy-terminated polybutadiene copolyurethanes", *Polym. Degrad. Stabil.* 73, 169-75, **2001**.
54. N. Grassie, M. Zulfiqar, M. I. Guy, "Thermal degradation of a series of polyester polyurethanes", *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 18, 265-74, **1980**.
55. J. Blackwell, M. R. Nagarajin, T. B. Haitink, "Structure of polyurethane elastomers: effect of chain extender length on the structure of MDI/diol hard segments", *Polym.* 23, 950-6, **1982**.
56. J. Blackwell, J. R. Quay, M. R. Nagarajan, I. Born, H. Hespe, "Molecular parameters for the prediction of polyurethane structures", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 22, 1247-59, **1984**.
57. F. S. Chuang, H. Y. Tsi, J. D. Chow, W. C. Tsen, Y. C. Shu, S. C. Jang, "Thermal degradation of poly (siloxane-urethane) copolymers", *Polym. Degrad. Stabil.* 93, 1753-61, **2008**.
58. D. K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K. V. S. N. Raju, "Thermal stability of chemically crosslinked moisture-cured polyurethane coatings", *J. Appl. Polym. Sci.* 95, 1509-18, **2005**.
59. D. K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K. V. S. N. Raju, "Influence of varying hard segments on the properties of chemically crosslinked moisture-cured polyurethane-urea", *J. Polym. Sci. Part. B Polym Phys.* 44, 102-18, **2005**.
60. M. L. Matuszak, K. C. Frisch, "Thermal degradation of linear polyurethanes and model biscarbamates", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 11, 637-48, **1973**.
61. BD. Sarwade, PP. Wadgaonkar, S. Mahajan, "Synthesis and properties of polyurethanes containing s-triazine rings in the main chain", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 27, 3263-9, **1989**.
62. A. Sendjarevic, V. Sendjarevic, K. C. Frisch, M. Vlajic, "Novel heat resistant isocyanate-based polymers", *J. Elast. Plast.* 23, 192-217, **1991**.
63. P. I. Korsomenos, J. E. Kresta, "Thermal stability of isocyanate-based polymers. 1. Kinetics of the thermal dissociation of urethane oxazolidone, and isocyanurate groups", *Macromolecules.* 14, 1434-7, **1981**.
64. P. I. Korsomenos, J. E. Kresta, "Thermal stability of isocyanate-based polymers. 2. Kinetics of the thermal dissociation of urethane oxazolidone, and isocyanurate block copolymers", *Macromolecules.* 14, 2077-83, **1987**.
65. I. C. Cicirko, J. Lubczak, "Polyurethane foams of improved thermal stability", *Macromol. Mater. Eng.* 287, 665-70, **2002**.
66. A. M. Issam, J. Ismail, "Improvement of thermal stability of new heteroaromatic poly (azomethine urethane) s", *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 1198-204, **2006**.
67. E. C. Buruiana, M. Olaru, B. C. Simionescu, "Synthesis and properties of some new polyazomethine-urethanes", *Eur. Polym. J.* 38, 1079-86, **2002**.
68. A. Asif, W. Shi. X. Shen, K. Nie, "Physical and thermal properties of UV curable waterborne polyurethane dispersions incorporating hyperbranched aliphatic polyester of varying generation number", *Polymer.* 46, 11066-78, **2005**.
69. K. K. Jena, D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, "Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea coatings", *Eur. Polym. J.* 43, 1825-37, **2007**.
70. M. Kucharski, J. Lubczak, "Porous polyurethane resins prepared from reaction products of ethylene oxide (oxirane) with 1, 3, 5-tris (hydroxymethyl) isocyanurate:, *Polimery.* 30, 354-61, **1985**.
71. A. Saiani, W. A. Daunch, H. Verbeke, J. W. Leenslag, J. S. Higgins, "Oirign of multiple melting endotherms in a high hard clock content polyurethane, 1. Thermodynamic investigation", *Macromolecules.* 34, 9059-68, **2001**.
72. S. S. Mahapatra, N. Karak, "S-triazine containing flame retardant hyperbranched polyamines: synthesis, characterization and properties evaluation", *Polym. Degrad. Stabil.* 92, 947-55, **2007**.
73. M. Berta, C. Lindsay, G. Pans, G. Camino, "Effects of chemical structure on combustion and thermal behavior of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites", *Polym. Degrad. Stabil.* 91, 1179-91, **2006**.
74. Q. Zheng, A. Yu, G. Lu, "Interfacial interactions and structure of polyurethane intercalated nanocomposite", *Nanotechnology.* 16, 2757-63, **2005**.
75. Y. Li, Z. X. Guo, "The influence of silane treatment on Nylon6/nano-SiO2 in situ polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 827-34, **2006**.
76. C. Dubois, M. Rajabian, D. Rodrigue, "Polymerization compounding of polyurethane-fumed silica composites", *Polym. Eng. Sci.* 46, 360-71, **2006**.
77. S. Yan, Y. Yang, Z. Dai, J. Ma, X. Chen, "Surface-grafted silica linked with L-lactic acid oligomer: a novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly (L-lactide)", *Polymer.* 48, 1688-94, **2007**.
78. C. H. Shu, H. C. Chaiang, R. C. C. Tsiang, T. J. Liu, J. J. Wu, "Synthesis of organic-inorganic hybrid polymeric nanocomposites for the hard coat application", *J. Appl. Sci.* 193, 3985-93, **2007**.
79. T. M. Garret, L. Gruzins, "Modified polyurethane including silica and method of manufacture thereof", *US Patent* 5484832, **1996**.
80. S. Chen, J. Sui, "Positional assembly of hybrid polyurethane nanocomposites via incorporation of inorganic building blocks into organic polymer", *Colloid Polym. Sci.* 283, 66-73, **2004**.
81. H. T. Lee, L. H. Lin, "Waterborne polyurethane/clay nanocomposites: novel effects of the clay and its interlayer ions on the morphology and physical and electrical properties", *Macromolecules.* 39, 6133-41, **2006**.
82. Y. C. Chen, S. X. Zhou, H. H. Yang, L. M. Wu, "Interaction and microstructure of polyurethane/silica hybrid films prepared by sol-gel process", *J Sol-Gel Sci Technol.* 37, 39-47, **2006**.
83. W. Chen, X. Tao, "Self-organzing alignment of carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane", *Macromol rapid commun.* 26, 1763-7. **2005**.
84. H. Xia, M. Song, "Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites", *Soft Matter.* 1, 386-7, **2005**.
85. Y. C. Jung, N. G. Sahoo, J. W. Cho, "Polymeric nanocomposites of polyurethane block copolymers and functionalized multi-walled carbon nanotubes as crosslinkers", *Macromol Rapid Commun.* 27, 126-31, **2006**.
86. D. L. Kronholm, J. C. Hummelen, A. B. Sieval, "Preparation of high efficiency fullerene- based radical scavengers", *PCT Int Appl.* WO 2005058002, **2005**.
87. F. Wahl, A. Weiler, P. Landenberger, T. Voss, A. Hass, "Towards prefunctionalized dodecahedranes-en route to C20 fullerene", *Chem. Eur. J.* 12, 6255-67, **2006**.

88. T. Da. ROS, M. Prato, "Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives", *Chem. Commun*, 663-9, **1999**.
89. L. Y. Chiang, L. Y. Wang, C. S. Kuo, "Polyhydroxylated c60 cross-linked polyurethanes", *Macromolecules*. 28, 7574-6, **1995**.
90. Q. Chen, L. Kuang, E. H. Sargent, Z. Y. Wang, "Ultrafast nonresonant third-order optical nonlinearity of fullerene containing polyurethane films at telecommunication wavelengths", *Appl. Phys. Lett.* 83, 2115-7, **2003**.
91. T. Zhang, K. Xi, M. Gu, S. Guo, B. Gu, "Synthesis, properties of fullerene-containing polyurethane-urea and its optical limiting absorption", *Polymer*. 44, 2647-54, **2003**.
92. A. J. Papa, "Reactive flame retardants for polyurethane foams", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel.* 9, 478-96, **1970**.
93. C. Branca, C. D. Blasi, A. Casu, V. Morone, C. Costa, "Reaction kinetics and morphological changes of a rigid polyurethane foam during combustion", *Thermochim Acta*. 399, 127-37, **2003**.
94. D. Baral, P. P. De, G. B. Nando, "Thermal characterization of mica-filled thermoplastic polyurethane composites", *Polym. Degrad. Stabil.* 65, 47-51, **1999**.
95. U. A. Pinto, L. L. Y. Visconte, J. Gallo, R. C. R. Nunes, "Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) with mica and aluminum trihydrate (ATH)", *Polym. Degrad. Stabil.* 69, 257-60, **2000**.
96. A. B. Dubois, "Hazards associated with fires. Fire and smoke: understanding the hazards", Washington, National Academy Press., **1986**.
97. H. S. Park, J. Keun, K. Lee, "Synthesis and physical properties of two-component polyurethane flame-retardant coatings chlorinated modified polyester", *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 34, 1455-64, **1996**.
98. H. S. Park, J. Keun, K. Lee, "Preparation and characterization of two-component polyurethane flame-retardant coatings using 2, 3-dibromo modified polyester", *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 61, 421-9, **1996**.
99. A. L. Gilman, S. S. Simpson, P. Svoboda, "Flame retardant polyurethane composition and method of manufacture thereof. PCT Int Appl. WO 2003091308 A1 20031106, **2003**.
100. S. Y. Lu, I. Hamerton, "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers", *Prog. Polym. Sci.* 27, 1661-712, **2002**.
101. X. C. Bian, J. H. Tang, Z. M. Li, ZY. Lu, "Dependence of flame retardant properties on density of expandable graphite filled rigid polyurethane foam", *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 3347-55, **2007**.
102. Z. Wang, E. Han, W. Ke, "Influence of graphite on fire resistant and water resistant of flame retardant coatings", *Corrosion Sci.* 49, 2237-53, **2007**.
103. W. Zatorski, Z. K. Brozowski, A. Kolbrecki, "New developments in chemical modification of fire-safe rigid polyurethane foams", *Polym. Degrad. Stabil.* 93, 2071-6, **2008**.
104. S. Duquesne, R. Delobel, M. L. Bras, G. Camino, "A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane", *Polym. Degrad. Stabil.* 77, 333-44, **2002**.
105. S. Duquesne, M. L. Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, H. Vezin, G. Camino, "Expandable graphite: a fire retardant additive for polyurethane coatings", *Fire Mater.* 27, 103-17, **2003**.
106. V. J. Bhagat, "Behavior of expandable graphite as a flame retardant in flexible polyurethane foam", online presentation: <http://www.metachem.in/presentation.pdf>.
107. M. Modesti, A. Lorenzetti, F. Simioni, G. Camino, "Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate-polyurethane foams", *Polym. Degrad. Stabil.* 77, 195-202, **2002**.
108. M. Modesti, A. Lorenzetti, "Improvement on fire behavior of water blown PIR-PUR foams: use of an halogen-free flame retardant", *Eur. Polym. J.* 39, 263-8, **2003**.
109. P. W. Dufton, "Fire: additives and materials", shrewsbury, UK: Rapra Technology, **1995**.
110. P. W. Dufton, "Functional additives for the plastics industry, International plastics additives and modifiers conference, London, **1998**.
111. M. Barker, M. P. Hannaby, F. J. Lockwood, "Combustion-modified molded polyurethane flexible foam for the furniture industry", *Polyurethane world congress proceeding SPI/SOPA*, **1991**.
112. P. H. Knaub, H. Mispereuve, "Combustion modified flexible polyurethane slabstock foams", IN: *Proceeding of the SPI Annual technical/marketing conference*, 32nd, **1989**.
113. L. Costa, G. Camino, D. I. Luda, M. P. Cortemiglia, "Mechanism of thermal degradation of fire-retardant melamine salts", *ACS sym ser*, **1990**.
114. H. Horacek, W. Grabner, "Nitrogen based flame retardants for nitrogen containing polymers", *Macromol sym*, **1993**.
115. C. Denecker, J. J. Liggat, C. E. Snape, "Relationship between the thermal degradation chemistry and flammability of commercial flexible polyurethane foams", *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 3024-33, **2006**.
116. L. Costo, G. Camino, "Thermal behavior of melamine", *J. Therm. Anal.* 34, 423-9, **1988**.
117. D. Feng, Z. Zhou, M. Bo, "Investigation of the thermal degradation of melamine phosphonite by XPS and thermal analysis techniques", *Polym. Degrad. Stabil.* 50, 65-70, **1995**.
118. B. V. Lotsch, W. Schnick, "New light on an old story: formation of melam during thermal condensation of melamine", *Chem. Eur. J.* 13, 4956-68, **2007**.
119. X. Chen, Y. Hu, C. Jiao, L. Song, "Preparation and thermal properties of a novel flame retardant coating", *Polym. Degrad. Stabil.* 92, 1141-50, **2007**.
120. H. H. G. Jellinek, K. Takada, "Toxic gas evolution from polymers: evolution of hydrogen cyanide from linear polyurethane", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13, 2709-23, **1975**.
121. F. T. Lee, P. Nicholson, J. Green, "New reactive phosphorus flame retardant for rigid polyurethane application Part1", *J. Fire Retardant Chem.* 9, 194-205, **1982**.
122. I. Dez, N. Henry, R. Jaeger, "New heat-resistant polyurethanes prepared from hydroxylated cyclotriphosphazenes", *Polym. Degrad. Stabil.* 64, 433-7, **1999**.
123. I. Dez, R. Jaeger, "Organic-inorganic polymers: synthesis and characterization of cyclotriphosphazene-substituted polyurethanes", *J. Inorg. Organomet. Polym.* 6, 111-21, **1996**.
124. M. Modesti, L. Zanella, A. Lorenzetti, R. Bertani, M. Gleria, "Thermally stable hybrid foams based on cyclophosphazene and polyurethane", *Polym. Degrad. Stabil.* 87, 287-92, **2005**.
125. C. Y. Yuan, S. Y. Chen, C. H. Tsai, Y. W. C. Yang, "Thermally stable and flame-retardant polyurethanes: synthesis and properties", *Polym. Adv. Technol.* 16, 393-9, **2005**.
126. D. Shieh, D. Marshall, "Novel polyester polyol to enhance the physical properties of R245fa foams", In: *polyurethanes conference, conference proceedings*, **2002**.
127. R. D. Jaregar, M. Gleria, "Poly (organophosphazene)s and related compound: synthesis, properties and applications", *Polym. Adv. Technol.* 179, 179-276, **1998**.

128. Y. Nakacho, T. Yabuhara, Y. Tada, Y. Nishioka, "Crosslinked phenoxyphosphazene compounds, flame retardants resin compositions, and moldings of flame retardant resins", US Patent 6596893, **2003**.
129. I. Dez, R. D. Jaeger, "Synthesis of polyurethane/polyethylene grafted polymers using cyclotriphosphazene as a coupling agent", *J. Appl. Polym. Sci.* 89, 1925-34, **2003**.
130. C. H. Shao, J. J. Huang, G. N. Chen, J. T. Yeh, K. N. Chen, "Thermal and combustion behaviors of aqueous-based polyurethane system with phosphorus and nitrogen containing curing agent", *Polym. Degrad. Stabil.* 65, 359-71, **1999**.
131. T. Z. Wang, K. N. Chen, "Introduction of covalently bonded phosphorus into aqueous-based polyurethane system via postcuring reaction", *J. Appl. Polym. Sci.* 74, 2499-509, **1999**.
132. W. K. Huang, J. T. Yeh, K. J. Chen, K. N. Chen, "Flame retardation improvement of aqueous-based polyurethane with aziridinyl phosphazene curing system", *J. Appl. Polym. Sci.* 79, 662-73, **2001**.
133. P. Armitage, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, M. S. Jones, F. G. Thorpe, "Chemical modification of polymers to improve flame retardance-I, the influence of boron-containing groups", *Polym. Degrad. Stabil.* 54, 387-93, **1996**.
134. K. Ohta, T. Goto, Y. Endo, "New synthetic method of 1, 2-diaryl-1, 2-dicarba-closo-dodecaboranes employing aromatic nucleophilic substitution (SNAr) reaction", *Tetrahedron Lett.* 46, 483-485, **2005**.
135. P. Petrova, "Polyurethane adhesives based on carborane-containing compounds", *Polym. Sci.* 49, 251-4, **2007**.
136. P. Kaszynski, "Four decades of organic chemistry of closo-boranes: a synthetic tool box for constructing liquid crystal materials. A review", *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 895-926, **1999**.
137. V. A. Pankratov, S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, "The synthesis of polycyanates by the polycyclotrimerisation of aromatic and organoelement cyanate esters", *Russ. Chem. Rev.* 46, 278-95, **1977**.
138. H. J. Qi, M. C. Boyce, "Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes", *Mech. Mater.* 37, 817-39, **2005**.
139. S. V. Levchik, E. D. Weil, "Thermal decomposition, combustion and flame retardancy of epoxy resins- a review of the recent literature", *Polym. Int.* 53, 1901-29, **2004**.
140. S. V. Levchik, E. D. Weil, "Thermal decomposition, combustion and flame retardancy of epoxy resins- a review of the recent literature", *Polym. Int.* 53, 1585-610, **2004**.
141. G. Montaudo, C. Puglisi, E. Scamporrino, D. Vitalini, "Mechanism of thermal degradation of polyurethanes. Effect of ammonium polyphosphate", *Macromolecules*, 17:1605-14, **1984**.
142. L. Zhang, J. Huang, "Effects of hard-segment compositions on properties of polyurethane-nitro lignin films", *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 3251-9, **2001**.
143. M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup, "Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI", *Polym Degrad Stabil.* 78, 323-31, **2002**.
144. K. Kulesza, K. Pieliowski, K. German, "Thermal decomposition of bisphenol A-based polyetherurethanes blown with pentane Part I-Thermal and pyrolytical studies. *J. Anal Appl Pyrolysis*, 76, 243-8, **2006**.
145. R. Font, A. Fullana, J. A. Caballero, J. Candela, A. Garcia A, "Pyrolysis study of polyurethane", *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 58-59:63-77, **2002**.
146. B. N. Jang, C. A. Wilkie, "TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate", *Polym. Degrad. Stabil.* 86, 419-30, **2004**.
147. C. A. Wilkie, "TGA/FTIR: an extremely useful technique for studying polymer degradation", *Polym. Degrad. Stabil.* 66, 301-6, **1999**.
148. S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J. M. Lopez-cuesta, F. Ganachaud, "Flame retardancy of silicone-based materials", *Polym. Degrad. Stabil.* 94, 465-95, **2009**.
149. A. B. Morgan, M. Bundy, "Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics", *Fire Mater.* 31, 257-83, **2007**.
150. J. Troitzsch, "International plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing and approval" 2nd edition Munich, Carl Hanser Verlag Publishers, **1990**.
151. P. V. Bonsignore, T. L. Levensky, "Alumina trihydrate as a flame retardant and smoke suppressive filler in rigid high density polyurethane foams", *J. Fire. Flammability.* 8, 95-114, **1977**.
152. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, "New prospects in flameretardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites", *Mater. Sci. Eng. R* 63. 100-25, **2009**.