

Polymerization
Quarterly, 2021
Volume 11, Number 1
Pages 16-25
ISSN: 2252-0449

Layer-by-Layer Assembly: A Novel Approach to Improve the Flame Retardancy of Polyurethane Foams

Abbas Mohammadi* and Saman Abrishamkar

Department of Chemistry, University of Isfahan, P.O. Box 81746-73441, Isfahan, Iran

Received: 7 July 2020, Accepted: 29 July 2020

Abstract

Polyurethane foams (PUFs) are the largest group of polyurethane products and can be classified into rigid and flexible foams. Rigid polyurethane foams are mainly used for heat insulation in refrigeration, construction, and partly in automotive industry. Flexible polyurethane foams can be also widely used in fabrication of car seat and furniture industry. In general, due to the porous structure, large surface area, and good air permeability, polyurethane foams are highly flammable. Flame retardants containing phosphorus, halogen, nitrogen and silicon can partially reduce the flammability of polyurethane foams. Also, the presence of thermally stable groups such as carbodiimide, isocyanurate, and nitrogen-containing heterocycles in the structure of polyurethane foams can increase their fire resistance. Over the past two decades, a new technique called layer-by-layer (LbL) assembly has been introduced for the preparation of flame retardant nanostructured coatings on the surfaces of polymeric foams. In this method, polymers, nanoparticles and various compounds are placed in thin layers through secondary interactions such as electrostatic forces, hydrogen bonds and van der Waals interactions on the surface of polymeric foam. In this paper, a brief review on the combustion and flame retardancy of polyurethane foams, layer-by-layer assembly technique and its application in improving the fire resistance of polyurethane foams, flame retardation mechanism of LbL coatings and different types of these coatings were presented. Finally, suggestions for improving the efficiency of LbL coatings are discussed.

Key Words

polyurethane foam,
flammability,
flame retardant,
nanocoating,
layer-by-layer assembly

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

گردایش لایه به لایه: رهیافتی نوین به بهبود بازدارندگی شعله اسفنج‌های پلی‌یورتان

عباس محمدی^{*}، سمن ابریشم‌کار

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر، صندوق پستی ۸۱۷۴۶-۷۳۴۴۱

دریافت: ۱۳۹۹/۴/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۹/۵/۸

بیشترین مقدار تولید محصولات پلی‌یورتانی به اسفنج‌های پلی‌یورتان سخت و انعطاف‌پذیر اختصاص دارد. اسفنج‌های سخت اغلب به عنوان عایق‌های گرما در یخچال‌ها، ساختمان‌ها و صنایع خودروسازی استفاده می‌شوند. اسفنج‌های انعطاف‌پذیر نیز عمدتاً در صندلی خودرو، تشک و صنایع مبلمان به کار می‌روند. به طور کلی، اسفنج‌های پلی‌یورتان به دلیل ساختار متخلخل، سطح تماس زیاد و همچنین نفوذپذیری هوا به طور ذاتی اشتعال‌پذیری زیادی دارند. ترکیبات حاوی فسفر، هالوژن، نیتروژن و سیلیکون می‌توانند به عنوان بازدارنده‌های شعله سبب کاهش اشتعال‌پذیری اسفنج‌های پلی‌یورتان شوند. همچنین، وجود گروه‌های مقاوم گرمایی نظیر کربودی‌ایمید، ایزوسیانات و ناجورحلقه‌های حاوی نیتروژن در ساختار اسفنج‌های پلی‌یورتان نیز سبب افزایش بازدارندگی شعله در آن‌ها می‌شود. طی دو دهه گذشته، روش کارآمدی به نام گردایش لایه به لایه (LbL) به منظور ایجاد پوشش‌های نانوساختار بازدارنده شعله بر سطوح اسفنج‌های پلیمری معرفی شده است. در این روش، پلیمرها، نانوذرات و ترکیبات گوناگون به صورت لایه‌های نازک از راه برهم‌کنش‌های ثانویه نظیر نیروهای الکتروستاتیک، پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های واندروالس روی سطوح اسفنج‌های پلیمری قرار می‌گیرند. در این مطالعه، پس از شرح دادن ضرورت بازدارندگی شعله و انواع روش‌های ایجاد آن در اسفنج‌های پلی‌یورتان، روش گردایش لایه به لایه و کاربرد آن در بهبود بازدارندگی شعله اسفنج‌های پلی‌یورتان، سازوکار بازدارندگی شعله پوشش‌های LbL و انواع آن‌ها معرفی می‌شوند. در پایان نیز پیشنهاد‌های مرتبط با بهبود کارایی این پوشش‌ها ارائه می‌شود.

چکیده



عباس محمدی



سمن ابریشم‌کار

واژگان کلیدی

اسفنج پلی‌یورتان،
اشتعال‌پذیری،
بازدارنده شعله،
نانوپوشش،
گردایش لایه به لایه

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

مقدمه

اسفنج‌های پلی‌یورتان از پلیمرشدن تراکمی ایزوسیانات‌ها با پلی‌ال‌ها، هم‌زمان با انبساط حجم در اثر ایجاد یا آزادشدن گاز به عنوان عامل پف‌زا در محیط مایع تهیه می‌شوند [۱]. به طور کلی، مواد اولیه یک اسفنج پلی‌یورتان شامل ایزوسیانات، پلی‌ال، عوامل پف‌زای شیمیایی (معمولاً آب) و فیزیکی، کاتالیزگرهای آمینی و فلزی و ماده سطح فعال است. براساس نوع و مقدار مواد اولیه استفاده شده، اسفنج‌های پلی‌یورتان خواص متفاوتی نشان می‌دهند. از این رو، می‌توان اسفنج‌های متنوعی از انواع انعطاف‌پذیر دارای سلول‌های کاملاً باز تا سخت سلول‌بسته و با چگالی زیاد تهیه کرد [۲]. اسفنج‌های پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر که در مقیاس بیشتری تولید می‌شوند، به طور عمده در ساخت تشک و کوسن به کار می‌روند. از سوی دیگر، اسفنج‌های پلی‌یورتان سخت در حجم کمتری تولید شده و در زمینه حمل‌ونقل، سامانه‌های خنک‌کننده، صنایع ساختمانی و عایق‌ها، صنایع خودروسازی و بسته‌بندی کاربرد دارند [۳].

اسفنج‌های پلی‌یورتان خالص به علت داشتن سطح تماس زیاد، ساختار متخلخل و قابلیت زیاد نفوذپذیری هوا، بسیار اشتعال‌پذیر بوده و شاخص اکسیژن حدی (limiting oxygen index, LOI) بسیار کم در محدوده ۱۶-۱۸٪ دارند [۴، ۵]. اشتعال‌پذیری اسفنج‌های پلی‌یورتان به شدت به مواد اولیه به کاررفته در تهیه آن‌ها، چگالی، مقدار بخش‌های سخت (بخش‌های اوره) و تخلخل اسفنج مرتبط است [۶].

معمولاً در ساختار اسفنج‌های پلی‌یورتان، افزون بر گروه یورتان ممکن است، بخش‌های هیدروکربنی آلیفاتیک و آروماتیک، گروه‌های استری، آمیدی، اوره، بی‌یورت (biuret)، آلفانات (allophanate)، ایزوسیانورات و کربودی‌ایمید هم وجود داشته باشد. هنگامی که اسفنج پلی‌یورتان در معرض گرما قرار می‌گیرد، پیوندهای متفاوت در دماهای مختلف شکسته می‌شوند. دمای شکست این پیوندها در جدول ۱ ارائه شده است [۷].

از آنجا که گروه‌های بی‌یورت و آلفانات پیوندهای ضعیف‌تری در برابر گرما دارند، معمولاً تخریب گرمایی پلی‌یورتان‌ها با شکستن این پیوندها آغاز می‌شود. در مقابل، گروه‌های یورتان، اوره و ایزوسیانورات پایداری گرمایی بیشتری دارند و تخریب آن‌ها به تشکیل دوباره پیش‌سازها (precursors) در تهیه اسفنج‌ها منجر می‌شود [۵].

در اثر احتراق اسفنج‌های پلی‌یورتان در مجاورت مقدار کافی اکسیژن، گازهای احتراق‌پذیر، گازهای احتراق‌ناپذیر، ذرات

جدول ۱- دمای شکست پیوندهای مختلف اسفنج‌های پلی‌یورتان [۷].

پیوند	دمای شکست پیوند (°C)
آلفانات	۱۰۰-۱۲۰
بی‌یورت	۱۱۵-۱۲۵
اوره	۱۶۰-۲۰۰
یورتان	۱۸۰-۲۰۰
اوره دواستخلافی	۲۳۵-۲۵۰
کربودی‌ایمید	۲۵۰-۲۸۰
ایزوسیانورات	۲۷۰-۳۰۰

جامد و باقی‌مانده زغالی (char residue) ایجاد می‌شود. گرمای حاصل از احتراق باعث افزایش دمای گازهای احتراق‌پذیر و احتراق‌ناپذیر و در نتیجه افزایش انتقال گرما می‌شود. بنابراین، گرما از ناحیه احتراق به مواد مجاور منتقل و باعث تجزیه و احتراق بیشتر و انتشار شعله می‌شود [۷]. اگرچه اسفنج‌های پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر از نظر شیمیایی تفاوت زیادی با اسفنج‌های سخت یا پوشش‌های پلی‌یورتانی ندارند، اما به دلیل داشتن سلول‌های باز تمایل بیشتری به سوختن دارند [۵].

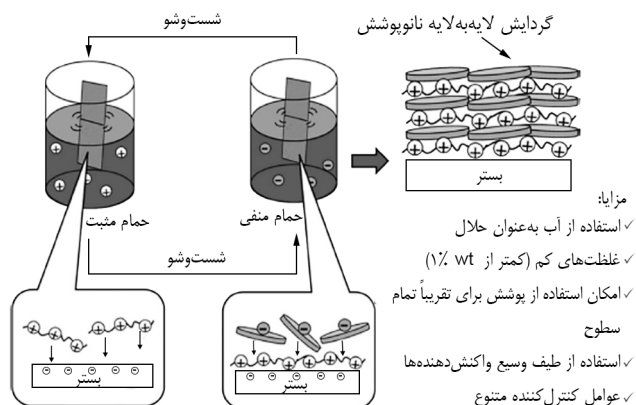
مطالعات زیادی درباره نوع و سمیت محصولات ناشی از تجزیه گرمایی و احتراق اسفنج‌های پلی‌یورتان انجام شده است. بر همین اساس، بسیاری از پژوهشگران گزارش کرده‌اند که در اثر تفکات و احتراق اسفنج‌های پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر و سخت، محصولات نظیر قطعات کوچک زنجیر پلی‌یورتان، H_2O ، CO_2 ، N_2 ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ و گازهای سمی HCN و CO ایجاد می‌شود [۷، ۸].

بازدارندگی شعله در اسفنج‌های پلی‌یورتان

اسفنج‌های پلی‌یورتان پس از قرارگیری در معرض منبع اشتعال، بلافاصله سوخته و مقدار زیادی گرما و دود آزاد می‌کنند که باعث سوختگی، خفگی و خسارات جبران‌ناپذیر می‌شود. بنابراین، کاهش میزان انتشار گرما و دود حاوی گازهای سمی، از راه بهبود بازدارندگی شعله، به منظور ایمنی در برابر آتش ناشی از اشتعال اسفنج‌های پلی‌یورتان اهمیت زیادی دارد [۴].

به طور کلی، به منظور بهبود بازدارندگی شعله پلیمرها راهبردهای زیر به کار گرفته شده است:

۱- افزودن عوامل تشکیل‌دهنده زغال، مانند فسفات‌ها که می‌توانند باعث کاهش تولید گاز احتراق‌پذیر نیز بشوند.



شکل ۱- طرح کلی فرایند لایه‌نشانی LbL از طریق برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک (در هر چرخه یک دولایه نشانده می‌شود) [۵].

روی سطح انجام گیرد [۱۲]. این فرایند چند بار تکرار می‌شود، به‌طوری که زیرآیند به‌طور متناوب در حمام‌های دارای بارهای مخالف قرار گرفته و در نتیجه ساختاری با لایه‌های دارای بار مثبت و منفی روی سطح ماده شکل می‌گیرد (شکل ۱). از لحاظ عملی، فرایند LbL مستقل از اندازه زیرآیند است. درواقع با این روش، تقریباً هر سطح در دسترس حلال (از میکرون تا چند متر مربع) را می‌توان پوشش داد. کیفیت پوشش‌های LbL به مجموعه عوامل مختلف نظیر خواص سطح ماده، واکنشگرهای انتخاب‌شده و شرایط فرایند مانند قدرت یونی، pH، دما، زمان جذب و خشک‌کردن بستگی دارد. زبری سطح، ماهیت و چگالی گروه‌های باردار، تحرک آن‌ها و وجود ناخالصی‌ها نقش اساسی در مرحله اول لایه‌نشانی دارند و بر یکنواختی و پایداری نهایی نیز اثرگذارند [۵].

کاربرد پوشش‌های LbL در بازدارندگی شعله اسفنج‌های پلی‌یورتان

مزایای زیادی از جمله امکان استفاده از مواد کارآمد و غیرسمی نظیر پلیمرهای طبیعی و نانوساختارها و انجام فرایند در شرایط محیطی (دمای محیط و فشار اتمسفر) و استفاده از آب به عنوان حلالی ارزان و سازگار با محیط زیست، سبب گسترش پوشش‌دهی مواد مختلف با روش LbL شده است. به منظور بهبود بازدارندگی شعله، اسفنج‌های پلی‌یورتان با سطح در دسترس زیاد را می‌توان به وسیله لایه‌های متفاوت به‌خوبی با این روش پوشش داد. در خلال لایه‌نشانی این اسفنج‌ها، محلول یا تعلیق می‌تواند درون اسفنج نفوذ کند و پلی‌الکترولیت یا نانوذرات به‌طور یکنواخت روی سطوح در دسترس قرار گیرند (شکل ۲) [۵].

۲- افزودن ترکیبات رادیکال‌خوار (radical scavenger) مانند ترکیبات حاوی کلر یا برم، زیرا واکنش احتراق نوعی واکنش رادیکالی است.

۳- افزودن پرکننده‌هایی مانند آلومینا تری‌هیدرات $(Al(OH)_3)$ ، هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه (LDH) و گرافن اکسید (GO) برای کاهش میزان انتشار و گرمای احتراق.

۴- ایجاد اتصالات پایداری گرمایی مانند ناجور حلقه‌های حاوی نیتروژن (برای مثال، اتصالات ایزوسیاناتی) برای کاهش تخریب گرمایی (اسفنج پلی‌ایزوسیانات متعلق به این دسته است).

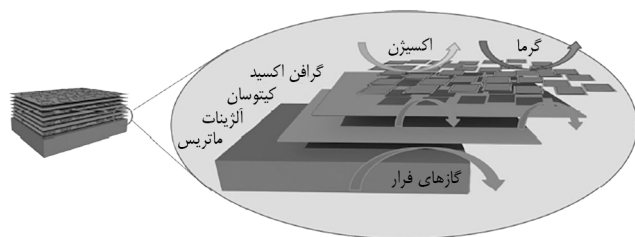
۵- افزودن ترکیبات مقاوم در برابر آتش حاوی نیتروژن (مانند ملامین) و سیلیکون برای افزایش پایداری گرمایی و

۶- ایجاد پوشش بر سطح پلیمرهای اشتعال‌پذیر با استفاده از ترکیبات مقاوم در برابر آتش [۷، ۹].

بیشتر سامانه‌های بازدارنده شعله که برای سایر پلیمرها کارآمد هستند، برای اسفنج‌های پلی‌یورتان کارایی زیادی ندارند. اخیراً به روشی با نام گردایش لایه به لایه (layer-by-layer assembly, LbL) به منظور بهبود بازدارندگی شعله اسفنج‌های پلی‌یورتان توجه زیادی شده است. در این روش، اغلب از مواد زیست‌سازگار حاوی بارهای مثبت و منفی استفاده شده و پوشش‌هایی با ضخامت کمتر از ۱۰۰ nm روی سطوح پلیمری، بدون تغییر خواص آن‌ها ایجاد می‌کنند [۴].

گردایش لایه به لایه

طی دو دهه اخیر، روش گردایش لایه به لایه برای تولید فیلم‌های نانوساختار قابل کنترل معرفی شده است. از مزایای اصلی روش LbL می‌توان به سادگی و امکان جذب متناوب گونه‌های شیمیایی روی مواد گوناگون اشاره کرد. امکان تشکیل ساختارهای چندلایه به وجود برهم‌کنش‌های خاص بین گونه‌های شیمیایی بستگی دارد [۵]. روش گردایش لایه به لایه برای طیف گسترده‌ای از کاربردها نظیر سدگرهای اکسیژن، دارورسانی، فیلم‌های الکتروشیمیایی و حسگرها استفاده می‌شود. اخیراً این روش، به منظور تشکیل پوشش‌های بازدارنده شعله برای پلیمرهای مختلف مانند اسفنج‌های پلی‌یورتان، به کار گرفته شده است [۱۰]. روش گردایش لایه به لایه پلیمرها، نانوذرات و مولکول‌های مختلف را در یک فیلم نازک از راه برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک، پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های واندروالس در کنار یکدیگر نگه می‌دارد [۱۱]. در فرایندهای LbL برپایه برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک، زیرآیند درون حمام حاوی پلی‌الکترولیت یا نانوذرات غوطه‌ور می‌شود تا جذب



شکل ۳- نمایی از سازوکارهای بازدارندگی شعله پوشش‌های LbL [۱۰].

اکسیژن و گرما را مهار می‌کند و گازهای اشتعال‌پذیر را در فاز بخار کاهش می‌دهد، در نتیجه بازدارندگی شعله بهبود می‌یابد [۱۰].

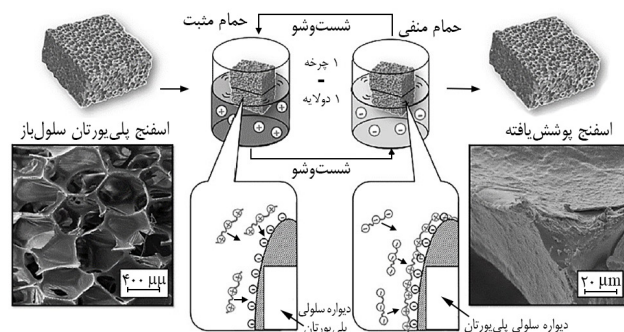
پوشش‌های LbL بر پایه پلی‌الکترولیت

به کمک پلی‌الکترولیت‌ها که دارای گروه‌های آنیونی یا کاتیونی هستند، ایجاد پوشش‌هایی با قابلیت بازدارندگی شعله از طریق روش گردایش لایه‌به‌لایه بر سطح اسفنج‌های پلیمری نظیر پلی‌یورتان‌ها، امکان‌پذیر شده است. از پلیمرهایی نظیر کیتوسان، آلژینات، پلی‌وینیل سولفونیک اسید، لیگنوسولفونات، پلی‌آکرلیک اسید، پلی‌اتیلن ایمین، پلی‌آلیل آمین هیدروکلرید و پلی‌سدیم فسفات به منظور تهیه پوشش‌های LbL روی اسفنج‌های پلی‌یورتان استفاده شده است که در ادامه به مرور این مطالعات پرداخته می‌شود.

پوشش‌های LbL بر پایه کیتوسان

Wang و همکاران [۱۵] در مطالعه‌ای با استفاده از روش گردایش لایه‌به‌لایه، پوشش چندلایه‌ای از کیتوسان کاتیونی و آلژینات آنیونی را بر اسفنج پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر قرار دادند. این پوشش اثر کمی بر پایداری گرمایی اسفنج دارد، ولی به طور چشمگیری مقدار تشکیل زغال را طی احتراق بهبود می‌بخشد. آزمون گرماسنجی مخروطی نشان داد، که ۱۰ دولایه (10BL) از کیتوسان-آلژینات (۵/۷٪ وزنی اسفنج) منجر به کاهش ۶۶٪ در پیک سرعت آزادسازی گرما و ۱۱٪ در کل گرمای آزاد شده (total heat release, THR) نسبت به اسفنج بی‌پوشش می‌شود (شکل ۴).

Laufer و همکاران [۱۴] نیز با استفاده از روش گردایش LbL، نانوپوشش‌های بازدارنده شعله مؤثری از کیتوسان (CH) دارای بار مثبت و نمک آنیونی پلی‌وینیل سولفونیک اسید (PVS) بر سطح اسفنج پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر ایجاد کردند. این پوشش به طور کامل فرایند چکیدن مذاب اسفنج در معرض شعله را متوقف می‌کند. پوشش ۱۰ دولایه CH-PVS (با ضخامت حدود ۳۰ nm) باعث افزایش

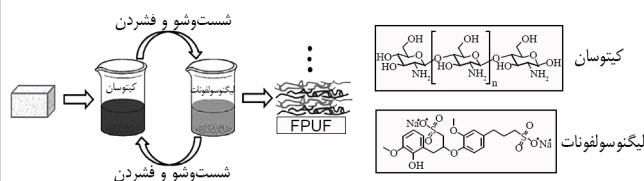


شکل ۲- گردایش LbL روی اسفنج پلی‌یورتان سلول باز از طریق برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک (در هر چرخه یک دولایه نشاندن می‌شود) [۵].

سازوکارهای بازدارندگی شعله پوشش‌های لایه‌به‌لایه

عملکرد این پوشش‌ها در بازدارندگی شعله به طور مستقیم با رفتار فیزیکی اسفنج‌های پلی‌یورتان در طول آزمون‌های اشتعال‌پذیری یا گرماسنجی مخروطی ارتباط دارد. همان‌طور که در مطالعات گزارش شده است، رفتار اشتعال و خطرهای حاصل از آن در اسفنج‌های پلی‌یورتان با تغییر حجم سریع و تغییر در ساختار آن‌ها ارتباط دارد [۱۳]. به طور کلی چند ثانیه پس از احتراق، لایه مذابی بر سطح بیرونی اسفنج تشکیل می‌شود. پس از این مرحله، به علت کاهش شدید گرانروی، ساختار سه‌بعدی اسفنج به سرعت فرو می‌ریزد که به چکیدن مذاب و همچنین تشکیل حوضچه سوزان و افزایش میزان انتشار شعله منجر می‌شود. در آزمون اشتعال‌پذیری گرماسنجی مخروطی، پیک سرعت آزادسازی گرما (peak heat release rate, PHRR) ناشی از این مرحله است. هنگامی که اسفنج با روش LbL اصلاح می‌شود، به دلیل وجود پوششی که ساختار اسفنج را پایدار و محافظت می‌کند، شدت مراحل کاهش گرانروی، فروپاشی اسفنج و چکیدن مذاب کاهش می‌یابد و در نتیجه اثر بازدارندگی شعله مؤثری مشاهده می‌شود [۵]. همچنین گازهای احتراق‌ناپذیر آزاد شده از پوشش در اثر تخریب (مانند آب، اکسید گوگرد و آمونیاک) به رقیق شدن سوخت منجر می‌شود [۱۴].

با استفاده از راهبردهای متفاوت نظیر استفاده از پلی‌الکترولیت‌های خاص و نانوساختارهایی مانند هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه، گرافن اکسید، نانوالیاف کربن (CNF) و نانوذرات خاک رس می‌توان عملکرد این پوشش‌ها را بهبود داد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، کاهش درخورد ملاحظه خطر آتش‌سوزی در اثر وجود پوشش‌های کیتوسان-گرافن اکسید-آلژینات، به دلیل تشکیل لایه محافظ عایق بر سطح در حال سوختن است که نفوذ

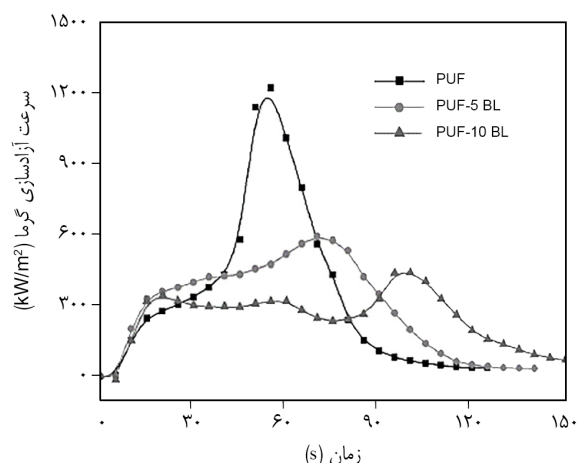


شکل ۵- ساخت نانوپوشش کیتوسان-لیگنوسولفونات روی اسفنج پلی یورتان انعطاف پذیر [۱۶].

اکسیژن دار فعال، در محلول های آبی دارای بار منفی است که این امر نشان دادن GO بر سطح مواد را با استفاده از روش گردایش LbL آسان می کند [۱۰].

Maddalena و همکاران [۱۷]، با استفاده از فن گردایش لایه به لایه و لایه های کیتوسان و گرافن اکسید توانستند، خواص بازدارندگی شعله اسفنج های سلول باز پلی یورتان را بهبود دهند. بدین منظور، ابتدا اسفنج های پلی یورتان برای ۱۰ min در محلول آبی پلی آکرلیک اسید (PAA) غوطه ور می شوند تا سطح آن ها فعال شده و دارای بار منفی شوند. پس از مرحله فعال سازی، اسفنج های پلی یورتان به طور متناوب داخل حمام های بار مثبت (CH) و منفی (GO) غوطه ور شده و پس از هر بار، با آب خالص شست و شو داده می شوند. پوشش 3BL می تواند ساختار سه بعدی اسفنج را پوشش دهد و به طور درخور ملاحظه ای خواص بازدارندگی شعله را بهبود بخشد. 3BL (به اندازه ۱۰٪ وزن اسفنج خالص) می تواند مانع از چکیدن مذاب در طول اشتعال شود و طی آزمون گرماسنجی مخروطی پیک سرعت آزادسازی گرما را به مقدار ۵۴٪ و کل دود آزاد شده (total smoke release, TSR) را به مقدار ۵۹٪ کاهش دهد. همچنین، این مشاهده به تشکیل لایه زغال پایدار گرمایی در اطراف اسفنج نسبت داده می شود که افزون بر حفظ خواص مکانیکی اسفنج، رهایش مواد فزاد را کاهش می دهد.

Zhang و همکاران [۱۰]، به منظور کاهش اشتعال پذیری اسفنج های پلی یورتان انعطاف پذیر، پوششی از کیتوسان، نانوصفحه های گرافن اکسید و آلزینات با فن گردایش LbL روی سطح اسفنج قرار دادند. برای تهیه اسفنج پوشش یافته، اسفنج به طور متناوب درون محلول کیتوسان (۰/۵٪)، تعلیق گرافن اکسید (۰/۱٪) و محلول آلزینات (۰/۳٪) غوطه ور می شود تا زمانی که به تعداد ۱۰ سه لایه (TL) برسد (شکل ۶). تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نشان می دهد، نانوصفحه های GO به طور یکنواخت روی سطوح توزیع شده است. آزمون گرماوزن سنجی (TGA) اسفنج پوشش یافته، تشکیل مقدار بیشتر زغال را تأیید می کند. براساس

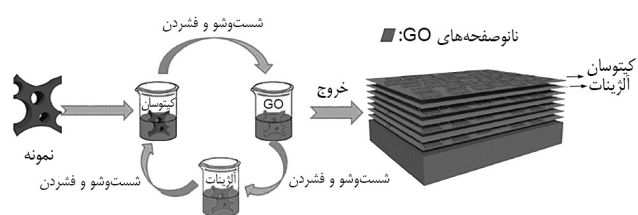


شکل ۴- منحنی سرعت آزادسازی گرمای PUF، PUF-5BL و PUF-10BL در شار گرمایی ۳۵ kW/m² [۱۵].

۵/۵٪ وزن اسفنج شده و به طور کامل انتشار شعله روی اسفنج را متوقف می کند. نتایج گرماسنجی مخروطی نشان داد، سرعت رهایش گرما در این اسفنج ۵۲٪ کمتر از اسفنج بی پوشش است. یکی از در دسترس ترین لیگنین های تجاری، لیگنوسولفونات (LS) است. درشت مولکول LS حاوی بدنه آب گریز و شاخه های آب دوست (گروه های هیدروکسیل فنولی، کربوکسیل و سولفونیک) است. به دلیل یونش پذیری گروه های عاملی آن، LS دارای بار منفی است و در محلول های آبی رفتار پلی الکترولیت ها را نشان می دهد. بنابراین، ساخت چند لایه های LbL از LS و بعضی پلی الکترولیت های کاتیونی امکان پذیر است. Pan و همکاران [۱۶]، با استفاده از روش گردایش لایه به لایه، پوشش کاملاً دوستدار محیط زیست حاوی کیتوسان و لیگنوسولفونات بر سطح اسفنج پلی یورتان انعطاف پذیر (FPUF) ایجاد کردند (شکل ۵). نتایج نشان می دهد، افزون بر بهبود خواص مکانیکی و گرمایی اسفنج های پوشش یافته، پوششی مبتنی بر ۸ دولایه LS-CH به طور درخور توجهی بازدارندگی شعله FPUF را بهبود می دهد و پیک سرعت آزادسازی گرما ۴۲٪ کاهش می یابد.

پوشش های LbL بر پایه گرافن اکسید

گرافن اکسید دارای نانوساختاری دوبعدی و لایه ای است و حاوی گروه های عاملی واکنش پذیر اکسیژن دار مختلف از جمله هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیلیک اسید است. GO به عنوان یک نانوپرکننده مقاوم در برابر شعله برای پلیمرهای مختلف معرفی شده است. گرافن اکسید به دلیل داشتن طیف گسترده ای از گروه های



شکل ۶- گردایش لایه به لایه بر سطح اسفنج پلی یورتان انعطاف پذیر [۱۰].

حاصل از گرماسنجی مخروطی نشان داد، در مقایسه با اسفنج بی پوشش، تمام اسفنج های پلی یورتان انعطاف پذیر پوشش یافته دارای PHRR، THR، TSR، مقدار کربن مونوکسید و کربن دی اکسید کمتری هستند. چنین اثر درخور ملاحظه ای در بهبود بازدارندگی شعله، فرونشانی دود و کاهش انتشار گازهای سمی، به اثر ممانعت فیزیکی ناشی از ساختار لایه ای مربوط است. همچنین نتایج نشان داد، در تعداد لایه ثابت، پوشش هیدروکسید لایه ای دوگانه نیکل آلومینیم عملکرد بهتری از هیدروکسید لایه ای دوگانه آلومینیم منیزیم دارد.

پوشش های LbL بر پایه نانولوله های تیتانات

Pan و همکاران [۲۰]، به منظور بهبود بازدارندگی شعله اسفنج پلی یورتان انعطاف پذیر با استفاده از روش LbL، پوششی از کیتوسان، نانولوله های تیتانات و آلژینات روی اسفنج قرار دادند. لایه نشانی با غوطه وری متناوب اسفنج درون محلول کیتوسان، تعلیق نانولوله های تیتانات و محلول آلژینات انجام شد. نتایج نشان داد، افزایش وزن پوشش بر سطح اسفنج به غلظت تعلیق نانولوله های تیتانات و تعداد سه لایه ها بستگی دارد. نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی پوششی نشان داد، نانولوله های تیتانات به طور یکنواخت روی کل سطح اسفنج توزیع شده و دارای ساختار شبکه ای درهم پیچیده با جهت گیری تصادفی هستند. نتایج گرماسنجی مخروطی اسفنجی پوشش یافته با ۵/۶۵٪ افزایش وزن، کاهش شدیدی در PHRR (۷۰/۲٪)، PSRR (۶۲/۸٪)، TSR (۴۰/۹٪) و تولید CO (۶۳/۵٪) نشان داد.

پوشش های LbL بر پایه مونت موریلونیت

مونت موریلونیت (MMT)، ماده معدنی لایه ای طبیعی، به دلیل مزایایی مانند قیمت کم، قابلیت تبادل کاتیون و فراوانی در طبیعت، به طور گسترده در بسیاری از زمینه ها مانند دارورسانی، ذخیره انرژی و جذب استفاده شده است. افزون بر این، از نانوصفحه های مونت موریلونیت (MMTNS) با مساحت سطح زیاد و بار منفی طبیعی می توان برای ایجاد فیلم های نازک روی سطوح از طریق روش گردایش LbL استفاده کرد. نانوصفحه های مونت موریلونیت می توانند با تشکیل لایه زغال گرماتورمی (intumescent char) محافظ بر سطح، باعث کاهش اشتعال مواد شوند [۱۴، ۲۱].

Laufer و همکاران [۲۲] از کیتوسان کاتیونی و نانوصفحه های خاک رس مونت موریلونیت آنیونی برای پوشش دهی اسفنج پلی یورتان استفاده کردند. در این مطالعه، نوعی سامانه پوششی

نتایج آزمون گرماسنجی مخروطی، اسفنج پوشش یافته با 10TL و ۸/۳۱٪ وزنی پوشش، نسبت به اسفنج بی پوشش کاهش درخور توجهی در PHRR (۵۹/۹٪)، پیک سرعت تولید دود (peak) (۳۰/۵٪) TSR، (۴۵/۶٪) smoke production rate، PSRR پیک تولید کربن مونوکسید (CO) (۵۴/۰٪) نشان می دهد. این بهبود چشمگیر در بازدارندگی شعله نشان می دهد، نانوصفحه های گرافن اکسید گزینه خوبی به عنوان پوشش LbL بازدارنده شعله برای کاهش اشتعال پذیری اسفنج پلی یورتان انعطاف پذیر هستند.

پوشش های LbL بر پایه نانوساختارهای LDH

هیدروکسیدهای لایه ای دوگانه دسته ای از ترکیبات لایه ای تبادلگر آنیون هستند که از لایه های دارای بار مثبت تشکیل شده اند و فضای بین لایه ها حاوی آنیون ها و مولکول های حلال است. در سال های اخیر، LDH ها به عنوان افزودنی های بازدارنده شعله مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. همان طور که معلوم است، سه عامل منبع گرما، اکسیژن و مواد احتراق پذیر برای وقوع آتش سوزی لازم است. در طول احتراق، هیدروکسیلات، آب و آنیون های بین لایه های LDH ها از دست می روند تا مخلوطی از اکسیدهای فلزی تشکیل شود. فرایند تجزیه می تواند مقادیر زیادی از گرما را جذب کرده و اکسیژن را در هوا رقیق کند. در نهایت، احتراق زمانی متوقف می شود که سوخت کافی برای انتشار واکنش وجود نداشته باشد. LDH ها می توانند به راحتی به صورت مثبت باردار شوند و دارای برهم کنش های الکتروستاتیک قوی بین لایه ای هستند، بدین معنی که ظرفیت جذب الکتروستاتیکی دارند [۱۸، ۱۹].

در پژوهشی از Liu و همکاران [۱۸]، به منظور بهبود پایداری گرمایی، بازدارندگی شعله و فرونشانی دود (smoke suppression)، پوششی از هیدروکسید لایه ای دوگانه بر سطح اسفنج پلی یورتان انعطاف پذیر قرار داده شد. فرایند لایه نشانی با غوطه وری اسفنج پلی یورتان انعطاف پذیر به درون محلول کیتوسان، تعلیق هیدروکسید لایه ای دوگانه و محلول آلژینات انجام شد. نتایج

کاهش می‌دهد. در مقایسه با سایر روش‌های بهبود بازدارندگی شعله که در حال حاضر برای کاهش اشتعال‌پذیری اسفنج‌های پلی‌پورتان استفاده می‌شوند، پوشش‌های مبتنی بر CNF اثر چشمگیرتری در کاهش اشتعال‌پذیری اسفنج‌ها دارند. برای مثال، PHRR اسفنج دارای ۱/۶٪ وزنی پوشش CNF، ۲۳٪ کمتر از اسفنج دارای ۲۰٪ وزنی بازدارنده شعله برآمده است. همچنین، پوشش CNF از تشکیل حوضچه‌های آتش در اسفنج مشتعل جلوگیری می‌کند.

بهبود کارایی پوشش‌های LbL

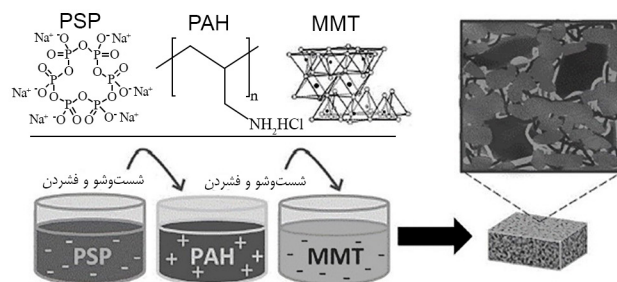
به منظور بهبود عملکرد و توسعه فناوری پوشش‌دهی LbL در اسفنج‌های پلی‌پورتان، مواردی را باید در نظر گرفت که در ادامه به طور مختصر شرح داده می‌شوند.

از مشکلات اصلی مربوط به فرایند LbL، تعداد مراحل زیاد و زمان طولانی لایه‌نشانی است. طبق مطالعات، بهترین عملکرد به طور متوسط پس از ۱۰-۱۵ مرحله لایه‌نشانی حاصل می‌شود که هر مرحله به مدت ۵-۱۰ min زمان می‌برد. با این حال، مطالعات اخیر نشان داده است که امکان کاهش تعداد مراحل لایه‌نشانی وجود دارد. به طوری که حتی با یک چرخه لایه‌نشانی، خواص بازدارندگی شعله مناسبی به دست آمده است [۲۵-۲۷].

به دلیل اینکه اسفنج‌های پلی‌پورتان همواره تحت تنش‌های زیادی قرار می‌گیرند، افزایش چسبندگی، خواص مکانیکی و دوام پوشش‌های LbL بر سطح اسفنج پلی‌پورتان از اهمیت زیادی برخوردار است. همچنین در این باره ثابت شده است، لایه‌های LbL حاوی نانوذرات دارای سختی بیشتری هستند [۲۸]. نکته دیگر که باید مدنظر قرار گیرد، ارزیابی پیرشدگی پوشش‌های LbL در شرایط متفاوت رطوبت، دما و تابش فرابنفش است [۵].

سمیت و مشکلات زیست‌محیطی بازدارنده‌های شعله استفاده شده در پوشش‌های LbL نیز از مواردی است که همواره جامعه علمی و صنعتی باید درباره آن‌ها محتاط‌تر عمل کند. بنابراین، ارزیابی مناسب از جنبه‌های سمیت پوشش‌های LbL پیش از برنامه‌ریزی در مرحله صنعتی‌سازی امری ضروری است [۵].

بستر نیز نقش درخور توجهی در عملکرد پوشش‌های LbL دارد. برای مثال، اسفنج‌های پلی‌پورتان سلول‌باز به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم زیاد، بستر مناسبی برای پوشش‌های LbL هستند. در اسفنج‌های پلی‌پورتان سلول‌بسته فقط سطح خارجی در دسترس بوده و نسبت سطح به حجم نسبتاً کمی دارند. بنابراین، ایجاد پوشش LbL مؤثر و کارآمد برای آن‌ها یک چالش است. مطالعات اخیر نشان داده است، برای حفاظت در برابر آتش اسفنج‌های



شکل ۷- نمایی از فرایند گردایش لایه به لایه PSP، PAH و MMT روی اسفنج پلی‌پورتان انعطاف‌پذیر [۲۳].

سازگار با محیط زیست 10BL (ضخامت حدود ۳۰ nm)، به طور کامل ذوب اسفنج پلی‌پورتانی را متوقف کرد که در معرض شعله مستقیم بوتان قرار گرفته بود. همچنین گرماسنجی مخروطی نشان داد، پیک سرعت آزادسازی گرما در اسفنج پوشش یافته، ۵۲٪ کمتر از اسفنج بی پوشش است.

Cain و همکاران [۱۴] با استفاده از روش LbL، فیلم سه جزئی نازکی از سدیم مونت‌موریلونیت، پلی‌آلیل آمین هیدروکلرید (PAH) و پلی‌سدیم فسفات (PSP) روی اسفنج پلی‌پورتان انعطاف‌پذیر ایجاد کردند (شکل ۷).

نتایج نشان داد، پوشش 4TL به دلیل اثر هم‌افزایی PSP و صفحه‌های محافظ گرمایی خاک رس، مانع از چکیدن مذاب شده و سبب کاهش سرعت آزادسازی گرما به مقدار ۵۴٪ نسبت به اسفنج بی پوشش می‌شود. نتایج SEM پس از سوختن نشان می‌دهد، نانوپوشش با شکل‌شناسی متورم، قابلیت حفظ شکل، ساختار سلولی و تخلخل اسفنج را دارد.

پوشش‌های LbL بر پایه نانوذرات

نانوذرات با قابلیت بازدارندگی شعله به طور گسترده به همراه پلی‌الکترولیت‌ها در تهیه پوشش‌های LbL بازدارنده شعله به کار می‌روند. در همین زمینه به عنوان اولین مطالعه Kim و همکاران [۲۴] از نانوالیاف کربن در تهیه پوشش LbL برای حفاظت اسفنج پلی‌پورتان در برابر آتش استفاده کردند. در این مطالعه، پوشش دولایه‌های از نانوالیاف کربن پایدار شده با پلی‌اتیلن ایمین شاخه‌ای (BPEI) به عنوان لایه کاتیونی و پلی‌آکرلیک اسید به عنوان لایه آنیونی ساخته شد. این پوشش به طور کامل تمام سطوح داخلی و خارجی اسفنج متخلخل را پوشش می‌دهد. اگرچه توزیع میکروسکوپی نانوالیاف کربن به طور غیریکنواخت است، ولی شبکه نانوالیاف کربن به طرز درخور توجهی اشتعال‌پذیری اسفنج را

سلول بسته با استفاده از LbL، تعداد مراحل لایه نشانی بیشتری نسبت به اسفنج های سلول باز مورد نیاز است [۲۹].

یکی دیگر از موارد مهم برای بهبود عملکرد پوشش های LbL، توسعه روش های عملی قراردادن این پوشش ها روی اسفنج هاست. این موضوع را می توان به عنوان آخرین مرحله در صنعتی شدن فن LbL در نظر گرفت. از لحاظ عملی با فناوری حال حاضر، استفاده از روش LbL برای اسفنج های پلی یورتان در مقیاس صنعتی امکان پذیر نیست. بنابراین، مطالعات علمی بیشتر و تلاش های فنی گسترده تری به منظور صنعتی کردن روش پوشش دهی لایه به لایه اسفنج های پلی یورتانی مورد نیاز است.

نتیجه گیری

خطرهای جدی مالی و زیست محیطی آتش سوزی اسفنج های پلی یورتان باعث ایجاد نگرانی های وسیع و محدود شدن کاربرد آن ها شده است. از این رو، تلاش های زیادی برای بهبود بازدارندگی شعله اسفنج های پلی یورتان انجام گرفته و در این راستا روش های گوناگونی به خدمت گرفته شده است. از جمله این روش ها می توان

به استفاده از عوامل بازدارنده شعله واکنش پذیر، افزودنی های حاوی فسفر، نیتروژن، هالوژن و سیلیکون، وارد کردن پیوندهای پایدار گرمایی درون ساختار اسفنج و استفاده از پوشش های مقاوم در برابر شعله اشاره کرد. در این مقاله، پس از مروری کلی بر رفتار اسفنج های پلی یورتان در برابر آتش و روش های رایج ایجاد بازدارندگی شعله در آن ها، به تشریح روشی جدید به نام گردایش لایه به لایه برای ایجاد پوشش های مقاوم در برابر آتش، معرفی سازوکار بازدارندگی شعله این پوشش ها، مروری بر انواع پوشش های به کار رفته در اسفنج های پلی یورتان و تبیین روش های بهبود کارایی آن ها پرداخته شد. مطالعات انجام شده درباره پوشش های LbL نشان داده است که این روش به خوبی توانسته خواص شعله اسفنج های پلی یورتان را بهبود بخشد. با توجه به این که تقریباً هر ماده می تواند با این روش پوشش داده شود و همچنین امکان استفاده از پوشش های متنوع و سهولت انجام این روش، می توان آینده ای روشن برای آن پیش بینی کرد. به منظور توسعه فناوری روش گردایش لایه به لایه، توجه به استفاده از مواد طبیعی، ارزان تر و با کارایی بیشتر، بهبود شرایط فرایند و حل مشکلات مربوط به سمیت و دوام پذیری، امری ضروری است.

مراجع

1. Mohammadi A., Lakouraj M.M., and Barikani M., Preparation and Characterization of p-tert-Butyl Thiocalix [4] Arene Imbedded Flexible Polyurethane Foam: An Efficient Novel Cationic Dye Adsorbent, *React. Funct. Polym.*, 14-23, **83**, 2014.
2. Dutta A.S., *Recycling of Polyurethane Foams*, William Andrew, 17-27, 2018.
3. Szycher M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC, 1999.
4. Chen H.B., Shen P., Chen M.J., Zhao H.B., and Schiraldi D.A., Highly Efficient Flame Retardant Polyurethane Foam with Alginate/Clay Aerogel Coating, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 32557-32564, 2016.
5. Wang D.Y., *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*, Woodhead, 2017.
6. Lefebvre J., Bařtin B., Le Bras M., Duquesne S., Ritter C., Paleja R., and Poutch F., Flame Spread of Flexible Polyurethane Foam: Comprehensive Study, *Polym. Test.*, **23**, 281-290, 2004.
7. Singh H. and Jain A., Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review, *J. Appl. Polym.*, **111**, 1115-1143, 2009.
8. Stec A.A. and Hull T.R., Assessment of the Fire Toxicity of Building Insulation Materials, *Energy Build.*, **43**, 498-506, 2011.
9. Ashida K., *Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology*, CRC, 2006.
10. Zhang X., Shen Q., Zhang X., Pan H., and Lu Y., Graphene Oxide-filled Multilayer Coating to Improve Flame-retardant and Smoke Suppression Properties of Flexible Polyurethane Foam, *J. Mater. Sci.*, **51**, 10361-10374, 2016.
11. Chen P., Zhao Y., Wang W., Zhang T., and Song S., Correlation of Montmorillonite Sheet Thickness and Flame Retardant Behavior of a Chitosan-montmorillonite Nanosheet Membrane Assembled on Flexible Polyurethane Foam, *Polymers*, **11**, 2019.
12. Hammond P.T., Form and Function in Multilayer Assembly:

- New Applications at the Nanoscale, *Adv. Mater.*, **16**, 1271-1293, 2004.
13. Kraemer R.H., Zammarano M., Linteris G.T., Gedde U.W., and Gilman J.W., Heat Release and Structural Collapse of Flexible Polyurethane Foam, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1115-1122, 2010.
14. Laufer G., Kirkland C., Morgan A.B., and Grunlan J.C., Exceptionally Flame Retardant Sulfur-based Multilayer Nanocoating for Polyurethane Prepared from Aqueous Polyelectrolyte Solutions, *ACS Macro Lett.*, **2**, 361-365, 2013.
15. Wang X., Pan Y.T., Wan J.T., and Wang D.Y., An Eco-friendly Way to Fire Retardant Flexible Polyurethane Foam: Layer-by-Layer Assembly of Fully Bio-based Substances, *RSC Adv.*, **4**, 46164-46169, 2014.
16. Pan Y., Zhan J., Pan H., Wang W., Tang G., and Song L., Effect of Fully Biobased Coatings Constructed via Layer-by-Layer Assembly of Chitosan and Lignosulfonate on the Thermal, Flame Retardant, and Mechanical Properties of Flexible Polyurethane Foam, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 1431-1438, 2016.
17. Maddalena L., Carosio F., Gomez J., Saracco G., and Fina A., Layer-by-Layer Assembly of Efficient Flame Retardant Coatings Based on High Aspect Ratio Graphene Oxide and Chitosan Capable of Preventing Ignition of PU Foam, *Polym. Degrad. Stab.*, **152**, 1-9, 2018.
18. Liu L., Wang W., and Hu Y., Layered Double Hydroxide-Decorated Flexible Polyurethane Foam: Significantly Improved Toxic Effluent Elimination, *RSC Adv.*, **5**, 97458-97466, 2015.
19. Li L., Ma R., Ebina Y., Iyi N., and Sasaki T., Positively Charged Nanosheets Derived via Total Delamination of Layered Double Hydroxides, *Chem. Mater.*, **17**, 4386-4391, 2005.
20. Pan H., Wang W., Pan Y., Song L., Hu Y., and Liew K.M., Formation of Layer-by-Layer Assembled Titanate Nanotubes Filled Coating on Flexible Polyurethane Foam with Improved Flame Retardant and Smoke Suppression Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 101-111, 2014.
21. Kim Y.S., Harris R., and Davis R., Innovative Approach to Rapid Growth of Highly Clay-filled Coatings on Porous Polyurethane Foam, *ACS Macro Lett.*, **1**, 820-824, 2012.
22. Laufer G., Kirkland C., Cain A.A., and Grunlan J.C., Clay-Chitosan Nanobrick Walls: Completely Renewable Gas Barrier and Flame-Retardant Nanocoatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 1643-1649, 2012.
23. Cain A.A., Nolen C.R., Li Y.C., Davis R., and Grunlan J.C., Phosphorous-filled Nanobrick Wall Multilayer Thin Film Eliminates Polyurethane Melt Dripping and Reduces Heat Release Associated with Fire, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 2645-2652, 2013.
24. Kim Y.S., Davis R., Cain A.A., and Grunlan J.C., Development of Layer-by-Layer Assembled Carbon Nanofiber-Filled Coatings to Reduce Polyurethane Foam Flammability, *Polymer*, **52**, 2847-2855, 2011.
25. Cain A., Plummer M., Murray S., Bolling L., Regev O., and Grunlan J.C., Iron-containing, High Aspect Ratio Clay as Nanoarmor that Imparts Substantial Thermal/Flame Protection to Polyurethane with a Single Electrostatically-deposited Bilayer, *J. Mater. Chem. A.*, **2**, 17609-17617, 2014.
26. Patra D., Vangal P., Cain A.A., Cho C., Regev O., and Grunlan J.C., Inorganic Nanoparticle Thin Film That Suppresses Flammability of Polyurethane with Only a Single Electrostatically-assembled Bilayer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 16903-16908, 2014.
27. Davis R., Li Y.C., Gervasio M., Luu J., and Kim Y.S., One-Pot, Bioinspired Coatings to Reduce the Flammability of Flexible Polyurethane Foams, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 6082-6092, 2015.
28. Vertlib V., Dietiker M., Plötze M., Yezek L., Spolenak R., and Puzrin A.M., Fast Assembly of Bio-inspired Nanocomposite Films, *J. Mater. Res.*, **23**, 1026-1035, 2008.
29. Carosio F., Cuttica F., Di Blasio A., Alongi J., and Malucelli G., Layer By Layer Assembly of Flame Retardant Thin Films on Closed Cell Pet Foams: Efficiency Of Ammonium Polyphosphate Versus DNA, *Polym. Degrad. Stab.*, **113**, 189-196, 2015.