

مروری بر دیرسوزکننده‌ها و سازوکارهای عملکرد آن‌ها

مسعود صالحی^۱، رضا علیزاده^۲، محمد مهدویان احدی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

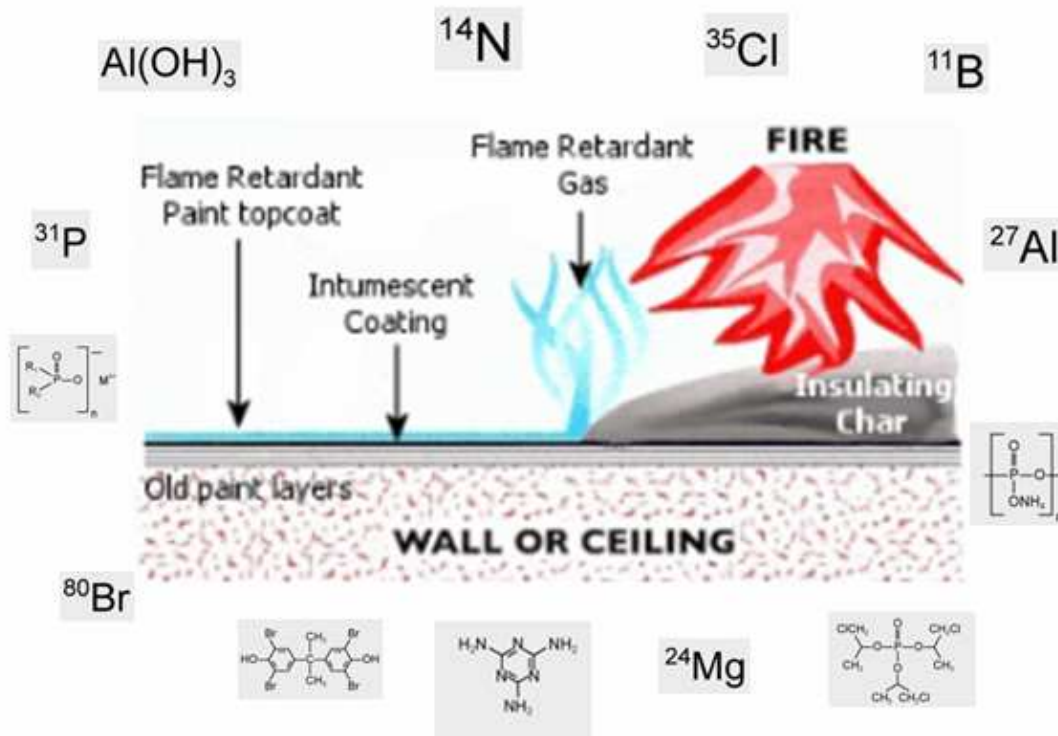
تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۱۷ تاریخ بازبینی ۱: ۹۲/۴/۱۷ تاریخ بازبینی ۲: ۹۲/۴/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۲۶

چکیده

دیرسوزکننده‌ها ترکیباتی هستند که برای اصلاح خواص اشتعال‌پذیری به پلیمرها، منسوجات و پوشش‌ها افزوده می‌شوند. مواد مختلفی از جمله ترکیبات فسفردار، هالوژن‌دار، انواع اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی و معدنی به عنوان دیرسوزکننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. امروزه با اعمال محدودیت‌های زیاد درباره استفاده از دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار، نقش ترکیبات فسفردار در این زمینه پررنگ‌تر شده است. تحقیقات جدید روی تولید دیرسوزکننده‌های بدون هالوژن و همچنین استفاده از فناوری نانو در این زمینه متمرکز شده است. سازوکار اصلی دیرسوزکنندگی به نوع دیرسوزکننده و ماده‌ای که دیرسوزکننده در آن به کار رفته است بستگی دارد، ولی سازوکار عملکرد این مواد را می‌توان به دو گروه کلی عملکرد در فاز گاز و فاز ممتراکم تقسیم کرد. در این مقاله به انواع دیرسوزکننده‌ها و سازوکارهای عملکرد این مواد پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی

دیرسوزکننده، اشتعال‌پذیری، سازوکار عملکرد.



*Corresponding author: mahdavian@sut.ac.ir

Fire retardants and mechanism of their performance in polymers and coatings- A review , M. Salehi, R. Alizade, M. Mahdavian-Ahadi

۱- مقدمه

- در عین بی‌خطر بودن حداکثر خاصیت دیرسوزکنندگی را داشته باشد.
- در ترکیب مورد نظر کاملاً سازگار^۶ باشد.
- در تمامی دستگاه‌ها و تجهیزات فرآیندی موجود که مخصوص پلیمرها است به راحتی فرآیند شود.
- در درجه حرارت‌های نسبتاً بالای فرآیندی مقاوم باشد به طوری که در ضمن فرآیند تهیه محصول، تجزیه نشود ولی قبل از آتش گرفتن و احتراق ماده اصلی تجزیه شود.
- در حین فرآیند تولید و یا زمانی که به عنوان دیرسوزکننده عمل می‌نماید محصولات فرعی خطرناک تولید نکند.
- خصوصیات دیگر پلیمر مثل خواص مکانیکی را تضعیف نکند.
- ارزان و در دسترس باشد.

شیمی احتراق

درباره احتراق نظریه‌های متفاوتی وجود دارد که هر یک به سازوکارهای مختلف شروع و ادامه فرآیند سوختن می‌پردازند. مثلث آتش^۷ یکی از ساده‌ترین نظریه‌های احتراق است. این نظریه بر سه پایه استوار است و وجود هر سه پایه برای شکل‌گیری و ایجاد آتش ضروری است و به همین دلیل با حذف هر یک از این سه پایه می‌توان آتش را خاموش کرد. این سه پایه عبارتند از سوخت، اکسیدکننده (معمولاً اکسیژن) و انرژی. البته برای اینکه حریق اتفاق بیفتد نه تنها وجود این سه عامل ضروری است بلکه هر یک از این سه عامل باید دارای شرایطی نیز باشند. مثلاً سوخت باید به صورت بخار یا گاز باشد و یا به این صورت درآید که به این فرآیند پیرولیز^۸ گفته می‌شود. هنگامی که ماده‌ای پیرولیز می‌شود، پیوندهای کووالانسی درون آن شکسته شده و به ماده ساده‌تری تبدیل می‌شود که راحت‌تر می‌سوزد. نظریه مثلث آتش با تمامی مزایایی که دارد نمی‌تواند رفتار آتش‌گیری تمام مواد را توجیه کند. به همین دلیل برای بیان اسلوب اطفای حریق همه مواد به نظریه کامل‌تری نیاز است که منشور آتش^۹ نامیده می‌شود. در این نظریه علاوه بر سه عاملی که در نظریه مثلث آتش بیان شد، وجود جزء دیگری نیز لازم است و آن واکنش‌هایی است که هنگام سوختن مواد دارای پیوند کووالانسی اتفاق می‌افتد. این واکنش‌ها، واکنش‌های زنجیره‌ای سوختن یا تشکیل رادیکال آزاد^{۱۰} در آتش نامیده می‌شود [۱۱، ۱۰]. وقتی یک پیوند کووالانسی شکسته می‌شود، رادیکال آزاد ایجاد می‌شود. این رادیکال‌ها بسیار ناپایدار هستند و بلافاصله با رادیکال آزاد دیگری واکنش می‌دهند تا به حالت پایدار برسند. این واکنش‌ها و فرآیند پیرولیز باعث تولید مداوم رادیکال‌های آزاد می‌شود که به این موضوع چرخه سوختن می‌گویند. چون این رادیکال‌های آزاد باعث تداوم آتش‌سوزی می‌شوند، پس حذف آن‌ها باعث اطفای حریق خواهد شد. بسیاری از مواد خاموش‌کننده آتش و

گسترش استفاده از مواد پلیمری در زندگی بشر امروزی به دلیل ویژگی‌هایی نظیر خواص مطلوب و تولید سریع و آسان است. با این وجود، پلیمرها از قابلیت اشتعال‌پذیری بالایی برخوردارند و معمولاً سوختن آن‌ها محصولاتی نظیر مواد خورنده، گازهای سمی و دود به همراه دارد. در نتیجه، بهبود مقاومت پلیمرها در برابر اشتعال، در بیشتر کاربردها یکی از مهم‌ترین موضوعات امروزه در علوم پلیمر است. از این رو استفاده از دیرسوزکننده‌ها گسترش بسیاری یافته است.

دیرسوزکننده‌ها یا کندسوزکننده‌ها^۱ ترکیبات شیمیایی یا مخلوطی از ترکیبات شیمیایی هستند که به پلیمرها، رزین‌ها، پوشش‌ها، ترکیبات و مخلوط‌ها اضافه می‌شوند تا قابلیت احتراق، آسانی افروزش و سرعت سوختن مواد را کاهش دهند یا به عبارتی دیگر خصوصیات و ویژگی‌های احتراقی آن‌ها را اصلاح نمایند. در واقع از این مواد به عنوان موادی نام برده می‌شود که وقتی به ماده دیگری اضافه می‌شوند، گسترش شعله‌وری آن را به تأخیر می‌اندازند، کاهش می‌دهند و یا متوقف می‌کنند [۱]. این مواد علاوه بر اینکه دیرسوزکننده به حساب می‌آیند می‌توانند در مواردی به طور هم‌زمان به عنوان پرکننده^۲ و یا نرم‌کننده^۳ نیز مورد استفاده قرار گیرند. برای مثال، سیلیکای غباری^۴ که در قطعات الکترونیکی استفاده می‌شود به عنوان پرکننده و دیرسوزکننده به کار می‌رود. در حالت ایده‌آل، عملکرد کندسوزکننده‌ها به صورتی است که در درجه حرارتی کمتر از درجه حرارت افروزش ماده مورد نظر تجزیه^۵ می‌شوند و تجزیه آن‌ها قابلیت افروزش ماده مورد نظر را کاهش می‌دهد و سرعت سوختن را نیز پایین می‌آورد [۲]. بنابراین می‌توان دریافت که کندسوزکننده‌ها به دو منظور به پلیمرها، مخلوط‌ها و ترکیبات اضافه می‌شوند [۳]:

الف) به منظور تغییر خصوصیات احتراقی مواد پلاستیکی، به طوری که افروزش آن‌ها را کندتر و مشکل‌تر کند.

ب) فقط یک بار افروزش اتفاق بیفتد و دیرسوزکننده باعث خاموش شدن آتش شود یا اینکه باعث شود مواد به آهستگی بسوزد به طوری که سرعت گسترش شعله، سرعت آزاد شدن حرارت یا هر دوی آن‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یابد.

افزودن دیرسوزکننده‌ها باعث اصلاح ویژگی‌های احتراقی پلیمرها می‌شود ولی عموماً باعث کاهش چشمگیر سایر خصوصیات مواد پلیمری (مانند خواص مکانیکی) می‌شود بنابراین معمولاً پلیمر به دست آمده پس از دیرسوزشدن برای استفاده‌ای که قبلاً از آن انتظار می‌رفت مناسب نخواهد بود [۴].

به طور کلی دیرسوزکننده ایده‌آل ماده‌ای است که دارای ویژگی‌های زیر باشد [۵-۹]:

- با درصد کم در ترکیب مورد نظر موثر واقع شود.

⁶ Compatible

⁷ Fire triangle

⁸ Pyrolysis

⁹ Tetrahedron of fire

¹⁰ Free radical

¹ Fire retardants

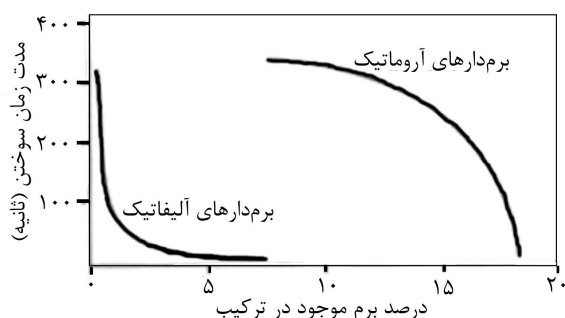
² Filler

³ Plasticizer

⁴ Fumed Silica

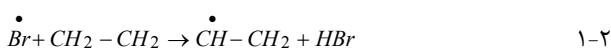
⁵ Decomposition

پلاستیک‌های مهندسی و رزین‌های اپوکسی به کار می‌روند [۱۴]. دیرسوزکننده‌های برم‌دار نیز به دو صورت آلیفاتیک و آروماتیک یافت می‌شوند ولی در صنعت معمولاً از نوع آلیفاتیک استفاده می‌شود زیرا برم‌دارهای آروماتیک در برابر پرتو فرابنفش مقاومت بسیار پائینی دارند. از دیرسوزکننده‌های برم‌دار آروماتیک با مقدار برم زیاد معمولاً در رزین‌ها و پلیمرهای خاصی که دمای فرآیندی بالایی دارند استفاده می‌شود زیرا هرچه مقدار برم موجود در دیرسوزکننده بیشتر باشد میزان فراریت آن کاهش می‌یابد [۱۵]. شکل ۱ دیرسوزکنندگی ترکیبات برم‌دار آلیفاتیک و آروماتیک را در پلی‌پروپیلن نشان می‌دهد. چون تجزیه حرارتی دیرسوزکننده‌های آلیفاتیک در دمایی کمتر از دمای تجزیه حرارتی پلی‌پروپیلن انجام می‌شود، این مواد عملکرد بسیار خوبی را در این پلیمر از خود نشان می‌دهند. در نقطه مقابل، چون دیرسوزکننده‌های برم‌دار آروماتیک پایدار هستند، تجزیه این مواد در دمای تجزیه پلی‌پروپیلن اتفاق نمی‌افتد و این دیرسوزکننده‌ها در این پلیمر عملکرد قابل قبولی ندارند [۱۶].



شکل ۱- ارتباط زمان سوختن پروپیلن با مقدار برم دیرسوزکننده‌های برم‌دار آلیفاتیک و آروماتیک در آزمون ۹۴-UL. [۱۶]

سازوکار اصلی دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار، عملکرد شیمیایی در فاز گاز می‌باشد. این واکنش شیمیایی با آزادسازی رادیکال هالوژن از دیرسوزکننده شروع می‌شود. این رادیکال به سرعت رادیکال هیدروژن حاصل از پلیمر یا سایر افزودنی‌های دیرسوزکننده را جذب می‌کند. یک مثال از چنین واکنش‌هایی با شرکت برم و یک پلیمر آلیفاتیک به صورت زیر است [۱۷]:



در غیاب یک هم‌افزا، هالیدهای هیدروژن تبخیر شده و وارد شعله می‌شوند. این هالیدها به سرعت با رادیکال‌های هیدروژن یا هیدروکسیل واکنش می‌دهند و هالوژن تولید می‌کنند. مثالی از چنین واکنش‌هایی با HBr در واکنش‌های ۱-۴ و ۱-۵ آمده است. رادیکال‌های برم در فاز گاز

دیرسوزکننده‌ها به همین طریق باعث خاموشی آتش می‌شوند. درباره خسارات ناشی از آتش و محافظت در برابر آن می‌توان این نکته را در نظر گرفت که دود، گازها و بخارات سمی^۱ حاصل از آتش مهم‌تر از خود آن محسوب می‌شوند. آلودگی اصلی ناشی از احتراق عموماً مربوط به گاز منواکسید کربن است. با این وجود، بعضی از پلیمرها به هنگام سوختن، گازهای سمی سیانید هیدروژن (HCN) یا اسید کلریدریک تولید می‌کنند. آمار آتش‌سوزی‌ها نشانگر این مطلب است که اکثر تلفات نه بر اثر سوختگی، بلکه ناشی از اثر مخرب گازهای سمی حاصل از آتش‌سوزی بوده است.

انواع دیرسوزکننده‌ها

۱- دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار

با توسعه سیستم‌های پلیمری سنتز شده در طی سال‌های ۱۹۳۰ تا ۱۹۴۰ میلادی یک جهش در دانش دیرسوزکننده‌ها اتفاق افتاد: استفاده از مواد آلی هالوژن‌دار. محصولات اقتصادی دیرسوزکننده هالوژن‌دار در پلاستیک‌ها غالباً مقدار زیادی (۵۰ تا ۸۵٪ وزنی) کلر یا برم دارند. این ترکیبات دیرسوزکننده به دو دسته افزودنی و واکنشی تقسیم می‌شوند. افزودنی‌ها این مزیت را دارند که به سرعت به پلیمر اضافه می‌شوند و قابل بارگیری مجدد در فرمولاسیون نیز هستند ولی انواع واکنشی آن‌ها سیستم‌های پلیمری تازه‌ای را ایجاد می‌کنند. این مواد اولین دسته از دیرسوزکننده‌های پرمصرف هستند و انواع گوناگونی دارند. برای اینکه عملکرد مناسبی داشته باشند باید در دمایی برابر یا پائین‌تر از دمای تجزیه پلیمر، مواد هالوژنی خود را به صورت رادیکال یا هالید هیدروژن آزاد کنند. از منظر تئوری، چهار دسته از مواد شیمیایی را می‌توان جزو دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار محسوب کرد: مواد حاوی فلئور، کلر، برم و ید. مواد آلی فلئوردار عمدتاً از اغلب پلیمرها پایدارتر هستند و نمی‌توانند رادیکال‌های فلئور یا هالید فلئور آزاد کنند. در نقطه مقابل، ترکیبات یددار آلی، پایداری حرارتی کمتری نسبت به اغلب پلیمرهای تجاری دارند و نمی‌توان از آن‌ها در فرآیندهای پلیمرها استفاده کرد. علاوه بر این، فلئور و ید بسیار گران‌تر از برم و کلر هستند و این موضوع توسعه دیرسوزکننده‌های حاوی این مواد را بسیار محدود کرده است [۱۲، ۲]. مواد کلردار آروماتیک معمولاً پایدار هستند و برای دیرسوزکنندگی مناسب نیستند ولی کلردارهای آلیفاتیک و سیکلوالیفاتیک برای این منظور مناسب هستند. برای مثال مقدار کلر در پارافین‌های کلردار تا ۷۰٪ می‌رسد و از این مواد در پلی‌الفین‌ها و پلی‌استایرن ضدضربه^۲ برای دیرسوزکنندگی استفاده می‌شود [۱۳].

علاوه بر مواد کلردار، گستره وسیعی از دیرسوزکننده‌های برم‌دار تجاری نیز وجود دارد. دیرسوزکننده‌های برم‌دار تعادل مناسبی از خواص فیزیکی مثل مقاومت در برابر ضربه و کشش ایجاد می‌کنند. این نوع از دیرسوزکننده‌ها برای اغلب پلاستیک‌ها مناسب هستند ولی معمولاً در

^۱ Smoke and Toxic Gases

^۲ High impact polystyrene (HIPS)

۲- دیرسوزکننده‌های بر پایه فسفر

دیرسوزکننده‌های بر پایه فسفر دومین دسته از دیرسوزکننده‌های پرکاربرد هستند. تلاش‌های اخیر درباره توسعه دیرسوزکننده‌های جدید به سمت فسفر و سایر مواد غیر هالوژنی متمایل شده است. دیرسوزکننده‌های حاوی فسفر به چهار دسته الف: فسفر قرمز عنصری ب: فسفات‌های معدنی ج: مواد آلی فسفردار و د: فسفات‌های آلی هالوژن‌دار تقسیم می‌شوند. با وجود اینکه بسیاری از دیرسوزکننده‌های حاوی فسفر عملکرد مشابهی دارند ولی برای هر کدام از موارد ذکر شده عملکرد خاصی نیز وجود دارد. تحقیقات نشان می‌دهد که دیرسوزکننده‌های فسفردار در پلیمرهای حاوی اکسیژن یا نیتروژن (پلیمرهای چندحلقه‌ای^۴ یا پلیمرهایی که این عناصر به صورت شاخه به آن‌ها متصل هستند) مثل پلی‌استرها، پلی‌آمیدها و پلی‌یورتان‌ها بسیار موثر عمل می‌کنند و در انواع خاص از پلیمرها، ایجاد خاصیت دیرسوزکنندگی با ترکیبات فسفر آسان‌ترین راه ممکن است ولی در پلیمرهای دیگر مثل پلی‌اولفین‌ها، ترکیبات فسفردار به همراه افزودنی‌های دیگر به کار می‌روند [۲۲]. عملکرد دیرسوزکننده‌های فسفردار موثر بسیار مشخص‌تر از انواع هالوژن‌دار است و این موضوع به سازوکار عملکردی در فاز متراکم^۵ مربوط می‌شود، جایی که دیرسوزکننده‌های فسفردار با پلیمر واکنش می‌دهند و در ایجاد لایه کربنی همکاری می‌کنند [۲۳]. تشکیل لایه کربنی (زغال) در فاز متراکم باعث تأخیر در آزاد شدن محصولات تجزیه پلیمر می‌شود و این نقش اکسیژن را در اکسیداسیون محدود می‌کند. همچنین زغال می‌تواند در برابر حرارت شعله عایق باشد و از رسیدن شعله به پلیمر جلوگیری کند [۲۲].

۲-۱- سازوکارهای دیرسوزکنندگی فسفر و ترکیبات آن

دیرسوزکننده‌های فسفردار غیرهالوژنی، عمدتاً در فاز متراکم عمل می‌کنند. هنگامی که فسفر تحت حرارت قرار می‌گیرد، واکنش داده و شکل پلیمری از اسید فسفریک را تولید می‌کند. این اسید باعث ایجاد یک لایه کربنی می‌شود که همانند سپری از مواد در مقابل اکسیژن و حرارت محافظت می‌کند و همین‌طور از ایجاد گازهای سوختنی جلوگیری می‌کند. سازوکار دیگر عملکرد دیرسوزکننده‌های فسفردار، تولید مقداری از گازهایی است که در خاموش کردن شعله شرکت می‌کنند که این قسمت با سازوکار دیرسوزکننده‌های برم یا کلردار قابل مقایسه است [۲۴]. بنابراین تعیین تنها یک سازوکار عملکرد برای دیرسوزکننده‌های فسفردار امکان‌پذیر نیست. هنگامی که هر دو ماده فسفر و هالوژن در یک سیستم پلیمری وجود داشته باشد، هر یک به صورت مستقل عمل کرده و بنابراین اثر دیرسوزکنندگی دو چندان می‌شود [۲۵]. درباره اندرکنش^۶ دیرسوزکننده‌های فسفردار با پلیمرهای حاوی گروه هیدروکسیل، دیرسوزکنندگی سلولز با جزییات زیادی مطالعه شده است [۲۶]. دیرسوزکننده‌های فسفردار (نظیر مشتقات فسفات

با هیدروکربن واکنش داده و مطابق با واکنش ۶-۱، HBr تولید می‌شود. این چرخه آنقدر ادامه پیدا می‌کند تا برم محیط شعله را ترک کند [۱۸]. رادیکال‌های هیدروژن و هیدروکسیل برای ادامه فرآیند سوختن بسیار حیاتی هستند. رادیکال‌های هالوژن مسئول شکستن چرخه تولید رادیکال‌های آزاد (واکنش ۱-۷) هستند. در صورتی که رادیکال‌های هیدروکسیل مسئول اکسیداسیون CO به CO₂ (واکنش ۱-۸) هستند که واکنشی به شدت گرمازا است و این واکنش قسمت عمده گرمای شعله را تولید می‌کند.



اگر $\dot{\text{Br}}$ در غیاب یک مولکول بی‌اثر (جسم سوم^۱) با $\dot{\text{H}}$ برخورد کند، HBr بازتولید^۲ می‌شود. نتایج طیف‌سنجی نشان می‌دهد که دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار باعث کاهش شدید غلظت رادیکال‌های $\dot{\text{H}}$ ، $\dot{\text{H}}$ و HCO در شعله می‌شود. در صورتی که این امر باعث افزایش مقدار رادیکال‌های $\dot{\text{C}}_2$ و دوده می‌شود. پس با افزایش غلظت دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار، دمای شعله کاهش می‌یابد. اضافه کردن مقدار بسیار کمی از این دیرسوزکننده‌ها (در حدود چند درصد مولی) باعث کاهش نرخ انتشار شعله به میزان ۱۰ برابر می‌شود [۱۹]. ظرفیت گرمایی زیاد هالیدهای هیدروژن و رقیق کردن محیط شعله به‌وسیله آن‌ها در کاهش غلظت گازهای سوختنی و دمای شعله بسیار موثر است. اثر فیزیکی هالیدهای هیدروژن درست همانند اثر گازهای بی‌اثر CO₂ و آب در شعله است ولی هیچ مغایرتی بین این سازوکار فیزیکی و تئوری به دام انداختن رادیکال‌ها وجود ندارد بلکه این دو سازوکار باعث تقویت هم می‌شوند. میزان سهم هر سازوکار به دمای تجزیه دیرسوزکننده و پلیمر بستگی دارد [۲۰]. همانطور که قبلاً گفته شد رادیکال‌های هالوژن در فاز متراکم از دیرسوزکننده آزاد می‌شوند و با ربودن هیدروژن آزاد شده از پلیمر ایجاد غیر اشباعیت می‌کنند (واکنش‌های ۱-۲ و ۱-۳). پیوندهای دوگانه دلیل اصلی تشکیل لایه کربنی (زغال)^۳ هستند و در این میان ایجاد اتصالات عرضی و حلقوی شدن نیز موثر است. اگر هالوژن وارد ساختار حلقوی شود، ممکن است این حلقه به حلقه دیگری متصل شده و تشکیل ساختارهای پلی آروماتیک شروع شود که نقطه آغازی برای ایجاد ساختار گرافیتی در زغال است. تشکیل این‌گونه زغال کربنی یکی از مهم‌ترین ترکیب‌های فاز متراکم در دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار می‌باشد [۲۱].

¹ Third body

² Regenerated

³ Char

⁴ Heterochain

⁵ Condensed Phase

⁶ Interaction

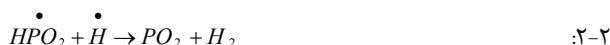
بتواند در شرایط حریق وارد فاز گاز شود و واکنش‌های احتراق را کند نماید و یا آنکه در دمای پائین به اسید فسفریک تجزیه شود تا پس از واکنش با پلیمر، فرآیند تولید زغال را تسهیل کند. مقدار فسفر در دیرسوزکننده‌های فسفردار از ۸/۲٪ در بیس (۴-کربوکسی فنیل) فنیل فسفین اکسید^۳ (BCPPO) تا ۱۰۰٪ در فسفر قرمز^۴ متغیر است. دیرسوزکننده‌های فسفردار به دو صورت آلی و معدنی یافت می‌شوند. پرمصرف‌ترین دیرسوزکننده‌های فسفردار معدنی، فسفر قرمز و آمونیوم پلی فسفات^۵ هستند. این مواد در فاز متراکم عمل می‌کنند و باعث ایجاد لایه محافظ کربنی می‌شوند [۳۱]. فسفر قرمز آلوتروپ فسفر سفید و غیرسمی است و برخلاف فسفر سفید، قابلیت اشتعال کمتر و پایداری حرارتی نسبتاً بالایی دارد (حدود ۴۵۰ °C). اشکال نرم شده فسفر قرمز خاصیت دیرسوزکنندگی دارد. به عنوان مثال در اروپا از این شکل فسفر در نایلون و وسایل الکتریکی استفاده می‌شود ولی به دلیل داشتن مشکلاتی مثل بو و قابلیت برگشت به فسفر سفید، استفاده وسیع از آن محدود شده است [۳۲]. از فسفات‌های آمونیوم بیشتر در کنترل آتش‌سوزی جنگل‌ها استفاده می‌شود. مونو آمونیوم فسفات و دی آمونیوم فسفات در آب قابل حل و تقریباً خنثی هستند. عمده استفاده آن‌ها در دیرسوزکردن کاغذ، الیاف نساجی، پارچه‌های سلولوزی و محصولات چوبی است. مزیت عمده این ترکیبات، اثر بالا و هزینه پائین است ولی در مقابل شسته شدن مقاوم نیستند و به راحتی زدوده می‌شوند. برای رفع این مشکل، گاهی این ترکیبات و فسفات‌های آلی با مقداری لاتکس^۶ به عنوان پوشش‌های دیرسوزکننده الیاف به کار می‌روند [۳۰]. در ادامه مهمترین و پرکاربردترین دیرسوزکننده‌های فسفردار آلی و سپس دیرسوزکننده‌های فسفردار هالوژنی به همراه برخی مشخصات فیزیکی و سازوکار عملکردی آمده است.

۲-۲- دیرسوزکننده‌های فسفردار آلی

این دیرسوزکننده‌ها بسیار زیادند. فسفات‌های آلکیل^۷ و آریل نرم کننده‌های PVC هستند و اثر دیرسوزکنندگی نیز دارند. ترکیبات آلی فسفردار گاه به همراه ترکیبات کلردار و برم‌دار هستند که بیشتر در فوم‌های پلی‌یورتان استفاده می‌شوند. استفاده از این ترکیبات به دلیل پایداری حرارتی کم در پلاستیک‌ها محدود شده است [۳۳]. تجربه نشان می‌دهد که ساختارهای حلقوی کاربردی‌تر هستند زیرا این نوع از ترکیبات نقطه ذوب را حدود ۲۰۰ °C افزایش می‌دهد و فراریت آن‌ها از ترکیبات زنجیر باز کمتر می‌شود. در محدوده دمایی ۴۰۰ - ۳۰۰ °C افزودنی‌های فسفردار حلقوی، فرار نیستند بلکه با تجزیه شدن و تشکیل زغال بر سطح پلیمر باعث دیرسوزی می‌شود [۳۴]. مهمترین دیرسوزکننده‌های فسفردار آلی به قرار زیر هستند:

آمونیوم یا فسفات استرها) تحت حرارت اسید فسفریک و ترکیبات آن را آزاد می‌کنند که با گروه‌های هیدروکسیل سلولز واکنش (استری شدن^۱ یا استری شدن ترانس^۲) می‌دهند. در اثر حرارت بیشتر، سلولز فسفوری شده دستخوش تخریب حرارتی می‌شود و در کنار مقدار زیاد محصولات گازی ناشی از سوختن سلولز، مقدار قابل توجهی زغال تولید می‌شود. برخی از ترکیبات حاوی نیتروژن مثل اوره، دی‌سیان دی‌امید و ملامین، فسفوری شدن سلولز را از طریق تشکیل یک ترکیب میانی فسفر- نیتروژن شتاب می‌دهند و این امر باعث هم‌افزایی خاصیت دیرسوزکنندگی فسفر می‌شود. هم‌افزایی فسفر- نیتروژن یک پدیده عمومی نیست و به ساختار دیرسوزکننده‌های فسفردار و ساختار پلیمر بستگی دارد [۲۷]. اگر پلیمر به دلیل فقدان گروه‌های فعال قادر به تولید لایه کربنی نباشد، یک ماده با توانایی زیاد در تولید لایه کربنی به همراه دیرسوزکننده‌های فسفردار به کار می‌رود. این ماده اغلب یک پلی‌ال است که مانند سلولز فسفات‌ها می‌شود. پنتاریتریتول یکی از این پلی‌ال‌ها است [۲۸]. دیرسوزکننده‌های فسفردار می‌توانند در فاز جامد باقی بمانند و تشکیل لایه کربنی را تقویت کنند و یا وارد فاز گاز شوند و رادیکال‌های \dot{H} یا \dot{OH} را جذب کنند. ترکیبات فسفوری فرار جزو مؤثرترین دیرسوزکننده‌ها هستند. یک تحقیق نشان می‌دهد که فسفر در غلظت مساوی با برم و کلر، ۵ برابر مؤثرتر از برم و ۱۰ برابر مؤثرتر از کلر است [۲۹].

سازوکار جذب رادیکال‌ها به‌وسیله فسفر توسط محققان زیادی مطالعه شده است. طبق این مطالعات، رادیکال‌های فسفر موجود در شعله به ترتیب کاهش اهمیت عبارتند از: \dot{PO}_2 ، \dot{PO} ، \dot{HPO}_2 و \dot{HPO} . واکنش‌های انجام شده در شعله به‌وسیله دو رادیکال پراهمیت فسفر که در بالا ذکر شده است در ادامه آمده است [۳۰]:



در دمای عملکرد دیرسوزکننده، مولکول‌های حاوی فسفر وارد فاز گاز می‌شوند، اکسید می‌شوند و رادیکال‌های فعال را تولید می‌کنند که با رادیکال‌های ادامه دهنده چرخه سوختن واکنش داده و چرخه متوالی سوختن را از بین می‌برند، در غیر این صورت، دیرسوزکننده‌های فسفردار تمایل به واکنش با پلیمر یا اکسید شدن به اسید فسفریک در فاز متراکم را دارند [۳۰]. برای یافتن کندسوزکننده مناسب فسفردار باید این نکته مهم را در نظر گرفت که این ماده یا باید در دمای پایین فرار باشد تا

³ Bis (4-carboxyphenyl) Phenylphosphine oxide

⁴ Red phosphor

⁵ Ammonium polyphosphate

⁶ Latex

⁷ Alkyl phosphates

¹ Esterification

² Transesterification

۲-۲-۱- رزورسینول- بیس (دی فنیل فسفات) (RDP)^۱

این ماده یک آریل فسفات است که به صورت دیرسوزکننده افزودنی به کار می‌رود. این ماده به‌عنوان جایگزین برای دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار به کار می‌رود زیرا فراریت کمتری دارد، پایداری حرارتی آن بیشتر است و محتوای فسفر آن نیز در مقایسه با سایر جایگزین‌های دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار بیشتر است [۳۵]. RDP در ابتدا در فاز متراکم عمل می‌کند و عمده فعالیت این ماده نیز در همین فاز است ولی با افزایش دما مقداری نیز در فاز گاز عمل می‌کند که ضعیف‌تر از عملکرد آن در فاز متراکم است. مقدار ماده فعال در RDP حدود ۱۰ تا ۱۱٪ است [۱۵]. دارای دمای جوش °C ۵۸۷ است ولی همواره در دمای بالاتر از °C ۳۰۰ و در معرض آتش شروع به تجزیه می‌کند. این ماده در دمای اتاق مایع است و در مواجهه با آتش، اکسیدهای کربن و اکسیدهای فسفر آزاد می‌کند. این ماده در آب بسیار کم حل می‌شود ($1.11 \times 10^{-4} \text{ mg/l}$) و فشار بخار آن در دمای °C ۲۵، $2.1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ است [۱۵].

۲-۲-۲- بیس فنول-A-دی فنیل فسفات (BADP)^۲

این ماده آریل فسفات است. BADP هم در فاز متراکم و هم در فاز گاز عمل می‌کند که این موضوع مغایر با سازوکار عملکرد اکثر دیرسوزکننده‌های فسفردار است زیرا اکثر این مواد فقط در فاز متراکم و از طریق ایجاد لایه کربنی محافظ عمل می‌کنند. امروزه این ماده به عنوان جایگزین تری فنیل فسفات^۳ به کار می‌رود زیرا فراریت کمتری دارد [۳۵].

۲-۲-۳- تری فنیل فسفات (TPHP)^۴

این ماده یک آریل فسفات است که به عنوان افزودنی به پلیمرها به کار می‌رود [۳۶] و فقط در فاز گاز عمل می‌کند [۳۵]. این ماده برای اکثر پلیمرها دیرسوزکننده موثری است. TPHP در دمای اتاق جامد است. در دمای °C ۴۹ ذوب شده [۳۷] و در دمای °C ۳۷۰ می‌جوشد و دارای فشار بخار $1.2 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ در دمای °C ۲۵ است. به دلیل فراریت بالای این ماده، امروزه RDP و BADP به عنوان جایگزین آن به کار می‌روند [۳۵].

۲-۲-۴- دی فنیل کرزیل فسفات (DCP)^۴

این ماده دیرسوزکننده‌ای است که در دمای اتاق جامد است [۳۶]. دارای دمای ذوب °C ۳۸- [۳۸] و دمای جوش °C ۳۶۰ است. این ماده دارای حلالیت 0.24 mg/l در آب و فشار بخار $4.7 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ در دمای اتاق است. به دلیل دمای ذوب خیلی پایین و دمای جوش بالا این ماده برای ایجاد دیرسوزکنندگی در باتری‌های لیتیومی مورد استفاده قرار

گرفته است. این ماده وارد محلول الکترولیت باطری می‌شود و در هنگام آتش‌سوزی در فاز گاز عمل می‌کند [۳۹].

۲-۲-۵- فسفات ملامین^۵

این ماده یک دیرسوزکننده حاوی نیتروژن و فسفر است که از نظر ساختار شیمیایی، درون یک مولکول پلیمر قرار دارد. در دمای اتاق پودر کریستالی سفید رنگ بی‌بوئی است که دمای ذوب و جوش آن بالای °C ۴۰۰ است [۲۸].

۲-۲-۶- تری کرزیل فسفات (TCP)^۶

این ماده یک مایع غیرآتش‌گیر، زلال^۷، متمایل به زرد، گرانبه و بی‌بو است [۴۰] که مخلوطی از سه ایزومر تری اورتوکرزیل فسفات (o-TCP)، تری‌متاکرزیل فسفات (m-TCP)، و تری پاراکرزیل فسفات (p-TCP) است. TCP در محیط‌های قلیایی به راحتی آبکافت شده و دی کرزیل فسفات و کرزول^۸ تولید می‌کند اما در محیط اسیدی پایدار است [۴۱].

۲-۳-۱- دیرسوزکننده‌های فسفردار هالوژنی

تعداد زیادی از ترکیبات فسفردار در سیستم‌های پلیمری هالوژن‌دار به عنوان واسطه‌هایی که مقاومت در برابر سوختن را افزایش می‌دهند شناخته شده‌اند. گاه عناصر فسفر و هالوژن در یک مولکول هستند و گاه در دو مولکول متفاوت هستند [۴۲]. در ترکیبات هالوژن-فسفر هیچ نسبت بهینه‌ای وجود ندارد لذا غالباً تعیین بهینه مقاومت به سوختن، زمانی که فسفر و هالوژن جدا به کار رفته‌اند آسان‌تر است. فسفر عمدتاً نقش یک اسید پیش‌رو در فاز جامد را دارد که با تحریک مسیره‌های تجزیه‌ای مناسب، سرعت تشکیل سوخت را کاهش و زغال را افزایش می‌دهد. در پلی اولفین‌ها و پلی استایرن، تشکیل اسید فسفری اثر کمی بر تجزیه پلیمر دارد و بیشتر فسفر (بین ۵۰ تا ۹۰٪) به فاز گاز می‌رود. این گازها مثل هالوژن‌ها اثرات دیرسوز کنندگی و فرونشاندن شعله را دارد [۴۳]. مهم‌ترین دیرسوزکننده‌های فسفردار هالوژنی در ادامه آمده است.

۲-۳-۱-۱- تریس (کلرو پروپیل) فسفات (TCPP)^۹

این ماده مایعی بی‌رنگ و زلال است که به عنوان یک دیرسوزکننده فسفردار هالوژنی و به صورت افزودنی به کار می‌رود. حالت تجاری این ماده مخلوطی از چهار استر هالوژنه اسید فسفریک است که قسمت اعظم آن شامل تریس (کلرو ایزو پروپیل) فسفات به میزان ۷۵٪ و بیس (۱-کلرو-۲-پروپیل) -۲- کلروپروپیل فسفات به میزان ۱۵ تا ۳۰٪ می‌باشد. این ماده ۸۰٪ از مصرف دیرسوزکننده‌های فسفردار در اروپا را به خود

⁵ Melamine polyphosphate

⁶ Tricresylphosphate

⁷ Clear

⁸ Cresol

⁹ Tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate

¹ Resorcinol-bis (diphenylphosphate)

² Bisphenol-A diphenyl phosphate

³ Triphenyl phosphate

⁴ Diphenyl cresyl phosphate

ملامین همراه با کلرو آلکیل فسفات‌ها بصورت گسترده در فوم‌های پلی‌یورتانی انعطاف‌پذیر و همچنین در پوشش‌های پف‌کننده به همراه آمونیوم پلی فسفات و پنتا‌تری‌تول استفاده می‌شود. با این وجود، ثبت اختراع‌های زیادی درباره استفاده از ملامین در ترموپلاستیک‌ها و الاستومرها وجود دارد که به‌وسیله ویل و همکاران مرور شده است [۴۹]. ملامین ذوب نمی‌شود ولی در دمای تقریباً 315°C تصعید می‌شود (تصعید این ماده در دمای کمتری شروع شده و در این دما کامل می‌شود). به هنگام تصعید، انرژی زیادی را جذب می‌کند (960 J/gr ΔH_{sub})، [۵۰] که باعث کاهش دمای سطح پلیمر می‌شود. این موضوع در فوم‌های پلی‌یورتان اهمیت به‌سزایی دارد زیرا این مواد مقاومت بسیار کمی به گرما دارند. در یک شعله، ممکن است ملامین تجزیه شده و سیان آمید^۵ تولید کند که این فرآیند به شدت گرماگیر است و دمای شعله را کاهش می‌دهد [۵۱، ۵۲].

بر اثر حرارت، تمام ملامین موجود تصعید نمی‌شود و مقداری از آن در کنار آزاد کردن گاز آمونیاک، فاز متراکم مقاوم به حرارت تشکیل می‌دهد که این واکنش با فرآیند تصعید ملامین رقابت می‌کند و اگر بتوان تصعید ملامین را محدود کرد این واکنش بسیار مؤثرتر عمل خواهد کرد زیرا علاوه بر ایجاد لایه محافظ کربنی، گاز غیر قابل اشتعال آمونیاک تولید می‌کند که باعث رقیق‌تر شدن شعله می‌شود [۴۸]. نمک‌های ملامین بر اثر حرارت با روشی شبیه به ملامین خالص، بخار تولید می‌کنند اما در مقایسه با ملامین خالص، این نمک‌ها، فاز متراکم بیشتری ایجاد می‌کنند [۴۸]. ملامین و اسید فسفریک تشکیل شده از دیرسوزکننده‌های فسفردار در دمای بالاتر از 600°C واکنش می‌دهند به صورتی که حلقه‌های تری آزین^۶ باز شده و ایجاد اتصالات عرضی^۷ می‌کند. بر اثر همین واکنش یک ساختار $(PON)_x$ به نام اکسی نیتريد فسفر^۸ تشکیل می‌شود که در مقابل حرارت بسیار مقاوم است و در برخی پلیمرها می‌تواند در ایجاد فاز متراکم همکاری کند [۵۳]. سیانورات ملامین در پلی‌آمیدهای بدون پرکن استفاده می‌شود [۵۴]. به هنگام تجزیه حرارتی این ماده، ملامین به‌صورت جزئی بخار می‌شود و احتمالاً از چکه‌کردن^۹ پلیمر جلوگیری می‌کند. در حالی که اسید سیانوریک به عنوان کاتالیزور باعث شکستن زنجیره پلی آمید می‌شود [۵۵]. این موضوع باعث کاهش گرانیوی مذاب و بهبود جریان یافتن آن (چکه کردن) می‌شود که نتیجه آن دفع حرارت از پلیمر و خاموش شدن شعله است [۵۶، ۵۷]. اثر دیرسوزکنندگی سیانورات ملامین در پلی آمید تقویت شده با شیشه بسیار کم است زیرا الیاف شیشه از جریان یافتن ماده مذاب جلوگیری می‌کنند و اثر آن‌ها بر این خاصیت از سیانوریک اسید بیشتر است [۵۸].

اختصاص داده است و مهم‌ترین دیرسوزکننده فسفردار به شمار می‌رود [۱۵]. TCPP به همان میزان که در فاز گاز عمل می‌کند در فاز متراکم نیز خوب عمل می‌کند زیرا فسفر آن در فاز جامد و هالوژن آن در فاز گاز عملکرد دیرسوزکنندگی دارد. TCPP دارای دمای جوش 342°C است ولی در دمای بیشتر از 150°C در معرض آتش تجزیه می‌شود. این ماده در مواجهه با آتش، منو و دی اکسید کربن، ترکیبات فسفر (اکسیدهای فسفر) و اسید هیدروکلریک تولید می‌کند [۴۴].

۲-۳-۲- تریس (۲-کلرواتیل) فسفات^۱ (TCEP)

این ماده یک دیرسوزکننده افزودنی است [۳۶] که در مواجهه با آتش، فسفر آن در فاز متراکم و ترکیب کلردار آن در فاز گاز عمل می‌کند. این ماده در دمای 351°C می‌جوشد و در مواجهه کوتاه‌مدت با آتش تا دمای 150°C پایدار است ولی در دمای بالاتر از 220°C به سرعت تجزیه می‌شود و تولید منو اکسید کربن، کلرید هیدروژن، ۲-کلر و اتان و دی کلر و اتان می‌کند [۴۴]. این ماده در دمای 25°C فشار بخار $1.1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ دارد [۴۵].

۲-۳-۲- تریس (۱ و ۳ - دی کلرو-۲-پروپیل) فسفات^۲ (TDCPP)

یک مایع گرانیوی بی‌رنگ است. این ماده به‌صورت افزودنی به رزین‌ها، لاتکس‌ها و فوم‌ها به‌کار می‌رود [۴۶]. بررسی بر روی ۲۶ فوم که به عنوان نمونه در طی سال ۲۰۰۳ تا ۲۰۰۹ در ایالات متحده نمونه‌برداری شده است نشان داد که در ۱۵ فوم، TDCPP باغلظت ۱ تا ۵٪ وزنی به عنوان دیرسوزکننده به‌کار رفته است. این ماده دارای دمای جوش 457°C و فشار بخار $7/4 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ در دمای 25°C است [۴۷].

۳- دیرسوزکننده‌های ملامینی

ملامین یک ترکیب منحصر به فرد با ۶۷٪ نیتروژن در ساختار خود است و پایداری نسبتاً خوبی در برابر دمای بالا دارد. ملامین بر اثر حرارت نمک‌های پایدار و اسیدهای قوی تشکیل می‌دهد. این ماده به‌صورت تجاری به شکل‌های ملامین خالص، سیانورات ملامین^۳، فسفات ملامین، پیروفوسفات ملامین^۴ و پلی فسفات ملامین برای کاربردهای دیرسوزکنندگی در دسترس است. سازوکار دیرسوزکنندگی این ماده ممکن است کاملاً متفاوت از سازوکار دیرسوزکنندگی نمک‌های آن باشد و یا اینکه قسمت کوچکی از سازوکار دیرسوزکنندگی ملامین با نمک‌های آن مشابه باشد. علاوه بر این، فسفات‌های ملامین به دلیل وجود فسفر در ساختارشان دارای برخی از سازوکارهای دیرسوزکنندگی فسفر بوده و به همین دلیل در برخی کاربردها مزایای خاصی دارند [۴۸].

⁵ Cyanamid

⁶ Triazine rings

⁷ Cross-link

⁸ Phosphorus oxynitride

⁹ Drip

¹ Tris(2-chloroethyl)phosphate

² Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate

³ Melamine cyanurate

⁴ Melamine pyrophosphate

۴- هیدروکسیدهای معدنی دیرسوزکننده

هیدروکسیدهای معدنی یا مخلوط نمک‌های هیدروکسیدی معدنی، بر اثر حرارت و در دمای بالاتر از 200°C ، آب آزاد می‌کنند و به همین دلیل می‌توانند در بسیاری از پلیمرها به عنوان دیرسوزکننده استفاده شوند. [۵۹] دو هیدروکسید بسیار پرکاربرد در این زمینه، هیدروکسید آلومینیم^۱ (ATH) و هیدروکسید منیزیم^۲ (MH) هستند.

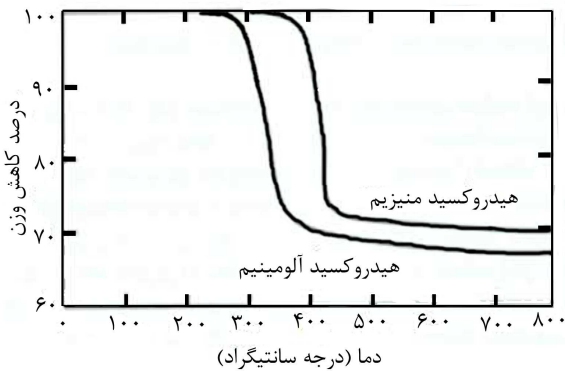
این دو هیدروکسید معدنی به دلیل قیمت کم به عنوان پرکننده‌هایی که قیمت تمام شده محصول را پائین می‌آورند نیز به کار می‌روند [۴۲] در حقیقت، هیدروکسید آلومینیم بیشترین مصرف به عنوان دیرسوزکننده را دارد [۶۰] و کاربرد اصلی آن در روکش سیم و کابل‌ها و سایر محصولات الاستومری، لاتکس برای پوشش قسمت پشت قالی و فرش، اپوکسی‌ها و پلی‌استرهای غیر اشباع می‌باشد [۶۱، ۶۲]. هیدروکسید منیزیم عمدتاً از آب شور دریا و معادن منیزیم شامل مگنتیت و دولومیت استخراج می‌شود. ATH در دمای 180°C تا 220°C ، آب ساختاری خود را آزاد می‌کند و 117 KJ/gr گرما جذب می‌کند. در مقابل MH در دمای 330°C آب آزاد می‌کند و 1356 KJ/gr گرما جذب می‌کند. نمودارهای TG^۳ و DSC^۴ مربوط به ATH و MH در شکل‌های ۲ و ۳ آمده است [۶۳].

سازوکار اصلی دیرسوزکنندگی این هیدروکسیدها، جذب حرارت و رقیق‌سازی شعله با بخار آب است. سازوکار دیگر ممکن است اثر کاتالیزوری آلومینای بی‌آب باشد که می‌تواند به واکنش کاتالیز اسید در برخی پلیمرها کمک کند که نتیجه آن افزایش تولید لایه محافظ کربنی است [۶۴]. وقتی که هیدروکسیدهای منیزیم و آلومینیم آب از دست می‌دهند به پودرهای بی‌آب مقاومی تبدیل می‌شوند که اگر روی سطح جمع شوند همانند عایق، از طریق منعکس کردن حرارت از زیر لایه محافظت می‌کنند.

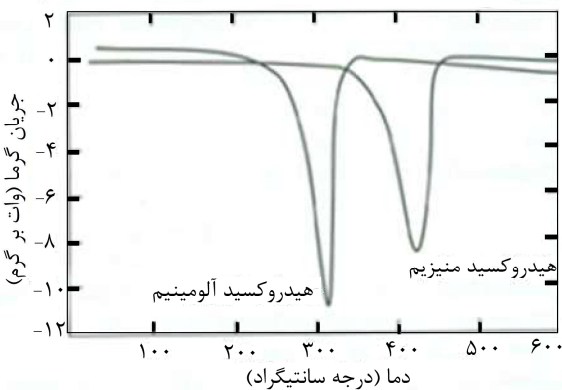
ATH و MH در پوشش سیم‌ها و کابل‌های برق، پلی‌وینیل کلراید^۵ (PVC)، پلی‌یورتان و الاستومرهای مختلف استفاده می‌شوند. در این میان فقط MH محدودیت‌های کاربردی خاصی در پلی‌آمید-۶ دارد. برای ایجاد خاصیت دیرسوزکنندگی، باید ۳۵ تا ۶۵٪ وزنی از این دو هیدروکسید فلزی استفاده شود. افزایش مقدار هیدروکسیدهای فلزی باعث افت کاملاً محسوس خواص فیزیکی زمینه از جمله انعطاف‌پذیری در دمای پائین می‌شود. یک مشکل هیدروکسید منیزیم، جذب رطوبت و گاز دی‌اکسید کربن از هوا است که باعث ایجاد سطحی از کربنات‌ها بر روی پلیمرها می‌شود لذا تولیدکنندگان از انواعی از این ماده استفاده می‌کنند که یک پوشش هیدروفیل مثل اسید استئاریک یا اسید اولئیک دارند. این پوشش‌ها باعث افزایش هزینه‌های تولید می‌شوند ولی خواص مکانیکی را بهتر می‌کنند [۶۵].

بنابراین برای از بین بردن مشکلات ایجاد شده باید به دنبال کاهش مقدار استفاده از این مواد بود به همین دلیل ترکیب این مواد با فسفر قرمز،

سیلیکون‌ها [۶۶]، ترکیبات بور، خاک رس نانومتري^۶ (مونت‌موریلونیت عمل‌آوری شده)^۷ [۶۷]، عوامل ایجاد لایه کربنی [۶۸]، گرافیت قابل انبساط [۶۹] مطالعه شده است. اصلاح سطح اکسیدهای فلزی به بهبود خواص فیزیکی و در برخی مواقع، بهبود خواص دیرسوزکنندگی کمک زیادی می‌کند و باعث توزیع بهتر در زمینه نیز می‌شود.



شکل ۲- نمودار TG برای ATH و MH [۵۵]



شکل ۳- نمودار DSC برای ATH و MH [۵۵]

۵- دیرسوزکننده‌های بر پایه بورات

بورات‌های محلول در آب مانند بورات سدیم^۸ یا بوراکس^۹ و اسید بوریک، مدت زیادی به عنوان دیرسوزکننده برای مواد سلولزی (مثل کاغذ، چوب و پارچه) استفاده شده است. از طرفی دیگر، بورات‌های روی^{۱۰} که در برابر حرارت بسیار مقاوم هستند در ترموپلاستیک‌ها استفاده شده‌اند و جزو کاربردی‌ترین مواد دیرسوزکننده هستند. این مواد انواع مختلفی دارند که در نسبت مول‌های $ZnO : B_2O_3 : H_2O$ متفاوت هستند [۷۰]. مهم‌ترین بورات‌های روی تجاری در جدول ۱ آمده‌اند.

⁶ Nano clay

⁷ Treated montmorillonite

⁸ Sodium borate

⁹ Borax

¹⁰ Zinc borate

¹ Aluminum hydroxide

² Magnesium hydroxide

³ Thermogravimetric

⁴ Differential Scanning Calorimetry

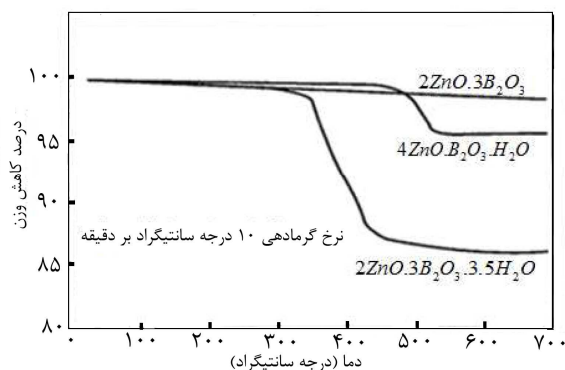
⁵ Polyvinylchlorid

این، بوریک اسید و ترکیبات آن، از اصلی‌ترین دیرسوزکننده‌های چوب و محصولات چوبی هستند [۷۳].

بورات‌های محلول در آب مثل اسید بوریک، در سیستم‌های سلولزی به‌صورت گرماگیر تجزیه می‌شوند، گروه OH سلولز را استری کرده و باعث افزایش تشکیل لایه کربنی محافظ می‌شوند. همچنین آب آزاد می‌کنند که گرمای زیادی را به خود جذب می‌کند [۷۴] و ماده مذاب تولید شده از آن‌ها که بورات سدیم یا اکسید بور است، با پوشش دادن سطح باعث کندسوزکنندگی می‌شود. به عبارت دیگر، در سلولز دیرسوز شده با بورات‌ها، گروه‌های هیدروکسیل باعث تولید و خروج آب می‌شوند [۷۵]. بورات سدیم و اسید بوریک، شکل‌های بی‌آب یا مخلوط این مواد جامداتی با دمای ذوب پائین هستند. ماده مذاب حاصل از این مواد، گرانو و شیشه‌ای هستند، سطح پلیمر را می‌پوشانند و از پیرولیز آن ممانعت می‌کنند [۷۶].

بورات‌های روی اغلب در سیستم‌های حاوی هالوژن و مخصوصاً در PVC به‌کار می‌روند. در PVC، بورات روی با وجود فقدان گروه OH در ساختار PVC، باعث افزایش زیاد مقدار لایه کربنی در حین سوختن می‌گردد. این ماده با کلرید هیدروژن آزاد شده از تجزیه حرارتی PVC واکنش می‌دهد و کلرید روی تشکیل شده و به عنوان کاتالیزور، واکنش دهیدروهالوژن‌زدایی^۲ و اتصالات عرضی را تقویت می‌کند. این امر سبب افزایش مقدار لایه کربنی و مهم‌تر از آن، کاهش چشمگیر مقدار دود می‌شود [۷۷]. در دمای به اندازه کافی بالا، بورات روی ذوب شده و لایه‌ای شیشه مانند تولید می‌کند ولی این امر در شعله‌های کوچک رخ نمی‌دهد. در عوض بورات روی به بهبود خواص لایه کربنی در مقابل شعله کمک می‌کند و از افروزش بعد از احتراق جلوگیری می‌کند [۷۸]. بورات روی به همراه ATH یک باقیمانده متخلخل سرامیکی مانند^۳ ایجاد می‌کنند که خیلی مؤثرتر از آلومینای بی‌آب باعث ایجاد خاصیت عایق حرارتی می‌گردد. همچنین بورات روی باعث می‌شود فرآیند از دست دادن آب هیدروکسید منیزیم سریع‌تر اتفاق بی‌افتد و با ایجاد لایه سرامیک مانند به همراه MgO بی‌آب از زیرلایه محافظت می‌کند [۷۹].

در میان ترکیبات جدول ۱، Firebrake ZB در ۴۰ سال اخیر به عنوان دیرسوزکننده اصلی در پلیمرهای هالوژن‌دار و بدون هالوژن به‌کار رفته است [۷۱]. در حین حرارت دیدن و سوختن پلیمر، بورات روی آب خود را از دست می‌دهد که این فرآیند بسیار گرماگیر است. آب تولید شده با جذب گرما به بخار تبدیل می‌شود و علاوه بر جذب گرما، باعث رقیق کردن اکسیژن و گازهای سوختنی می‌شود. نمودار وزن‌سنجی حرارتی (TG) برای بورات‌های روی مختلف در شکل ۳ آمده است:



شکل ۴- وزن‌سنجی حرارتی برخی بورات‌های روی [۶۴].

پنتا هیدرات بوراکس ($Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$) از دیرسوزکننده‌های محلول در آب است که حلالیت بالایی در آب دارد (حدود ۴/۴٪ وزنی در دمای اتاق). استفاده از این دیرسوزکننده در محصولات سلولزی بسیار زیاد است و کاربرد آن در فوم پلی‌یورتان نیز گزارش شده است. شکل بدون آب^۱ آن نیز موجود است [۷۲].

از جمله‌ی دیرسوزکننده‌های قدیمی و موثر، اسید بوریک است که به‌صورت گسترده در محصولات سلولزی استفاده می‌شود و امروزه به مقدار ۶ تا ۱۲٪ وزنی در ساخت فوم‌های پلی‌یورتان کاربرد دارد. علاوه بر

^۲ Dehydrohaligenation

^۳ Ceramiclike

^۱ Anhydrous

جدول ۱- بورات‌های تجاری به همراه دمایی که در آن آب خود را از دست می‌دهند [۶۲].

فرمول	دمای تقریبی شروع فرآیند از دست دادن آب ^۴ (°C)	نام تجاری
$2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$	۱۷۰	ZB-237
$2ZnO.2B_2O_3.3H_2O$	۲۰۰	ZB-223
$2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$	۲۹۰	Firebrake ZB
$2ZnO.3B_2O_3$	-	Firebrake 500
$4ZnO.B_2O_3.H_2O$	>۴۵۰	Firebrake 415

^۴ Dehydration

۶- دیرسوزکننده‌های سیلیکونی

تمام ترکیبات شیمیایی حاوی Si در این گروه قرار می‌گیرند. برای سال‌های متمادی، سیلیکون‌ها به عنوان افزودنی‌های مفید به سیستم‌های دیرسوزکننده استفاده شده‌اند ولی تحقیقات اخیر مخصوصاً درباره پلی‌کربنات‌ها دوباره توجه محققین و صنایع را به دیرسوزکننده‌های سیلیکونی جلب کرده است [۸۱]. دیرسوزکننده‌های سیلیکونی هم در فاز متراکم از طریق تشکیل لایه کربنی محافظ و هم در فاز گاز از طریق به دام انداختن رادیکال‌های آزاد باعث دیرسوزکنندگی می‌شوند. ترکیبات آلی و معدنی بر پایه مواد سیلیکونی مثل خاک رس، کائولین^۱، سیلسکوئی اکسان^۲ و دی اکسید سیلیکون^۳ (SiO₂) به عنوان مفاهیم جدید در دیرسوزکنندگی پذیرفته شده‌اند. از زمانی که کاربرد این مواد در مقایسه با سایر مواد مشابه موجود باعث کاهش اثرات زیان‌آور شده است، این مواد به عنوان افزودنی‌های دوستدار محیط زیست شناخته شده‌اند [۸۲، ۸۳].

افزافه نمودن SiO₂ به اتیل وینیل استات که با Mg(OH)₂ دیرسوز شده است باعث افزایش شدید زمان احتراق^۴ و شاخص عملکرد در برابر آتش^۵، کاهش مشهود بالاترین نرخ آزادسازی حرارت و دستیابی به درجه ۰-۷ در آزمون ۹۴-UL می‌شود که این امر نشان‌دهنده هم‌افزایی بسیار خوب SiO₂ با Mg(OH)₂ است. ضمناً این موضوع نشان می‌دهد که SiO₂ می‌تواند به عنوان جایگزین بخشی از MH در پلیمرهای حاوی دیرسوزکننده‌های بدون هالوژن به کار رود [۸۴]. اکتانفیل سیکلوتتراسیلوکسان^۶ به همراه ترکیبات پتاسیم‌دار دی فنیل سولفون به صورت تجاری در پلی کربنات که شفافیت^۷ در آن مهم است به کار می‌رود. در دهه اخیر، تحقیقات نشان داده است که برخی از مشتقات متیل فنیل سیلوکسان‌ها به صورت جزئی در پلی کربنات‌ها (PC) و آمیزه^۸ PC/ABS با مقدار بسیار کم ABS موثر هستند [۸۵].

به دلیل وجود گروه‌های آروماتیک در ساختار سیلوکسان، این ماده بسیار بیشتر از پلی دی متیل سیلوکسان که ساختاری خطی دارد در پلی کربنات حل شده و بسیار راحت‌تر پخش می‌شود [۸۶]. تالک^۹ به صورت طبیعی حاوی سیلیکات منیزیم است که به صورت گسترده در پلی الفین‌ها به عنوان پرکننده به کار می‌رود. این ماده اثر دیرسوزکنندگی ملایمی دارد ولی به دلیل قیمت پائین، به عنوان جایگزین بخشی از دیرسوزکننده‌های گران استفاده می‌شود [۸۷]. سیلیکای غباری^{۱۰} به عنوان پرکننده در رزین‌های اپوکسی برای محافظت از وسایل الکترونیکی و با مقدار ۸ الی ۱۰٪ وزنی استفاده می‌شود. به دلیل مقدار بسیار کم رزین که ماده سوختنی در این‌گونه وسایل است، ترکیب مذکور را می‌توان به راحتی با مقدار بسیار کمی از دیرسوزکننده‌های تجاری اصلاح کرد [۸۸، ۸۹].

۷- تری اکسید مولیبدن (MoO₃)

این ماده یکی از بهترین دیرسوزکننده‌ها و ترکیباتی است که باعث کاهش چشمگیر تولید دود به هنگام سوختن می‌شود [۹۰]. این ماده دیرسوزکننده که سالیان زیادی است در مواد سلولزی استفاده می‌شود و اخیراً در PVC به همراه تری اکسید آنتیموان به کار می‌رود. مطالعه مواد PVC بعد از سوختن (حاوی اکسید آنتیموان و اکسید مولیبدن) نشان می‌دهد که ۹۰٪ مولیبدن اولیه و تنها ۱۰٪ از آنتیموان اولیه در لایه کربنی باقی مانده است که این، فعالیت عمده مولیبدن را در فاز متراکم نشان می‌دهد. سازوکار عملکردی این ماده، افزایش ایجاد اتصالات عرضی و مشارکت در افزایش تولید لایه کربنی محافظ از طریق کاتالیزی شدن فرآیند تخریب حرارتی پلیمر یا رزین است. علاوه بر این مطالعات نشان می‌دهد که استفاده از این ماده باعث تقویت ساختار لایه کربنی و افزایش مقاومت آن می‌شود [۹۱، ۹۲].

۸- ترکیبات قلع

ترکیبات قلع از اواسط قرن نوزدهم میلادی اهمیت دیرسوزکنندگی پیدا کردند. ابتدا اکسید قلع IV به مواد پلیمر طبیعی افزوده شد. در سال‌های اخیر، نمک‌های قلع استفاده زیادی در دیرسوز کردن فرش و قالچه‌ها پیدا کرده‌اند. در میان ترکیبات قلع، عموماً فلئوئورها و استنانات‌ها^{۱۱} (SnF₆²⁻) با اتصال به گروه آمینی ساختمان پروتئینی پشم باعث دیرسوز شدن آن می‌شوند [۹۳، ۹۴]. با اینکه گستره وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی قلع به عنوان دیرسوزکننده شناخته شده‌اند، تنها استفاده از تعداد کمی از این ترکیبات توجیه اقتصادی دارد. اکسید قلع IV در شکل‌های آب‌دار و بی‌آب خود می‌تواند به جای تری اکسید آنتیموان در فرمولاسیون پلیمرهای هالوژن‌دار استفاده شود ولی با وجود خواص بسیار خوب دیرسوزکنندگی و همچنین فرونشاندن دود ناشی از سوختن پلیمر، به دلیل قیمت بالاتر نسبت به تری اکسید آنتیموان، استفاده از آن محدود شده است [۹۵، ۹۶]. مهم‌ترین ترکیبات قلع دیرسوزکننده، هیدروکسی استنانات روی^{۱۲} و شکل بی‌آب آن، استنانات روی هستند که هم اکنون به عنوان دیرسوزکننده‌های موثر غیر سمی برای کاهش دود و اشتعال‌پذیری به کار می‌روند [۹۷].

سازوکار عملکرد ترکیبات قلع دیرسوزکننده کاملاً مشخص نیست ولی عمل این دیرسوزکننده‌ها در فاز متراکم و فاز بخار محرز شده است به طوری که باعث کاهش شدید مقدار دود تولید شده و پایداری زیاد لایه کربنی در برابر دمای بالا مخصوصاً در PVC می‌شود [۹۸]. میزان فعالیت این ترکیبات به عواملی مانند مقدار قلع موجود در آمیزه، مقدار و طبیعت شیمیایی سایر افزودنی‌ها و طبیعت ماده پایه برمی‌گردد [۹۹].

۹- هم‌افزایی^{۱۳}

مفهوم هم‌افزایی در بهینه کردن فرمولاسیون دیرسوزکننده‌ها اغلب به کار برده می‌شود اما برخی مواقع به اشتباه تفسیر می‌شود. طبق تعریف، هم‌افزایی به

¹¹ Stannate

¹² Zinc Hydroxystannate

¹³ Synergism

¹ Kaolin

² Silsesquioxanes

³ Silicon dioxide

⁴ Ignition time

⁵ Fire performance index

⁶ Octaphenylcyclotetrasiloxane

⁷ Clarity

⁸ Acrylonitrile-butadiene-styrene

⁹ Talc

¹⁰ Fumed silica



مداخله در واکنش هالوزن-آنتیموان روی خواص دیرسوزکنندگی پلیمر تاثیر خواهد گذاشت. برای مثال، کاتیون‌های فلزی که ممکن است از رنگدانه‌ها یا پرکننده بی‌اثر مثل کربنات کلسیم یا تالک آزاد شوند، منجر به تشکیل هالیدهای فلزی پایدار می‌شوند که این موضوع باعث می‌شود هالوزن برای واکنش با اکسید آنتیموان در دسترس نباشد. نتیجه اینکه هالوزن به فاز گاز نمی‌رود. سیلیکون‌ها اغلب چنین اثر تداخلی با دیرسوزکننده‌های هالوزن‌دار نشان می‌دهند [۱۱۲].

به دلیل استفاده از سیستم‌های بدون هالوزن در سال‌های اخیر، تلاش‌های زیادی جهت بهبود دیرسوزکنندگی ATH و MH، صورت گرفته است زیرا از این مواد به مقدار زیادی و در درصد‌های بالایی استفاده می‌شود. این موضوع قابل توجه است که ترکیب خیلی ساده از این دو ماده می‌تواند باعث هم‌افزایی شود. این امر احتمالاً به گسترش محدوده دمایی جهت آزاد کردن آب با ترکیب دو ماده فوق مربوط است. ثابت شده است که ترکیب MH و بورات روی باعث هم‌افزایی در EVA^۲ می‌شود [۱۱۳]. این اثر بدلیل عملکرد کاتالیزوری واکنش دی‌هیدراسیون MH توسط بورات روی است. به علاوه، بورات روی به کلوخه شدن^۳ ذرات MgO کمک می‌کند که به عبارت دیگر این امر باعث بهبود باقی ماندن پلیمر در فاز جامد و عدم تولید گازهای سوختنی به وسیله آن می‌شود. علاوه بر این، اضافه کردن MH و بورات روی به نانو خاک رس و شیشه با نقطه ذوب پائین، باعث دست‌یابی به درجه ۰-۷ در آزمون ۹۴-UL می‌شود [۱۱۴].

۱-۰ ریز ذرات

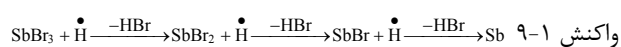
دیرسوزکنندگی ذرات بسیار کوچک همواره مورد توجه بوده است. امروزه استفاده از دیرسوزکننده‌ها با ذرات بسیار ریز بصورت تجاری انجام می‌شود که نمونه آن استفاده از Sb₂O₃ با ذراتی به اندازه ۰/۱ تا ۲ میکرومتر در PVC است [۱۱۵]. پنتا اکسید آنتیموان با ذرات کلئیدی به اندازه ۰/۰۳ میکرومتر که ضریب گذردهی نور کمتری از Sb₂O₃ دارد در PVC‌های شفاف کاربرد دارد [۱۱۶]. در پلی‌کربنات‌های شفاف در حدود ۰/۰۲٪ وزنی از نمک‌های سولفونات هالوزنه که دارای ذراتی با اندازه زیر میکرون هستند استفاده می‌شود [۱۱۷]. همچنین ملامین با ذرات میکرومتری و زیر میکرومتر که در یک پلی‌ال پخش شده‌اند در دیرسوزکنندگی فوم‌های پلی‌یورتان کاربرد دارد [۱۱۸]. فرضیه ایجاد مزایای بیشتر و بازدهی بالاتر دیرسوزکنندگی با استفاده از مواد با اندازه ذرات کوچکتر از میکرون نسبت به مواد با اندازه ذرات معمولی (میکرومتر و بیشتر از آن) همواره مطرح بوده است. مطالعات بسیار ثابت کرده است که فرضیه فوق درست است ولی به مقدار ماده افزوده شده، نوع دیرسوزکننده، نوع پلیمر و به آزمون دیرسوزکنندگی مورد استفاده بستگی دارد. به عنوان مثال برخی فسفات‌ها و استرها و دیرسوزکننده‌های برم‌دار در زمینه پلیمری قابل حل هستند. بدیهی است که پخش شدن هیچ دیرسوزکننده جامدی به خوبی این حل شدن نخواهد

معنی بهبود عملکرد مخلوط دو یا چند ماده در مقایسه با عملکرد یک ماده افزونی با همان غلظت است [۱۰۰].

هالوزن‌ها با آنتیموان و سفر با نیتروژن، دو مثال پرکاربرد از هم‌افزایی هستند [۱۰۱]. به غیر از Sb₂O₃، دیرسوزکننده‌های هالوزن‌دار با برخی از اکسیدهای فلزی مثل Bi₂O₃، SnO₂، MoO₃، Fe₂O₃ و ZnO ایجاد هم‌افزایی می‌کنند. در برخی از فرمولاسیون‌ها، این اکسیدهای فلزی می‌توانند جانشین کل یا قسمتی از Sb₂O₃ شوند. بورات روی یا سولفید روی می‌تواند در نقش یکسانی به عنوان جایگزین بخشی از Sb₂O₃ استفاده شود. در بسیاری از نمونه‌ها، این اکسیدهای فلزی باعث جلوگیری بیشتر از تولید دود می‌شوند [۱۰۲، ۱۰۳]. اثر هم‌افزایی بین آمونیوم پلی فسفات^۱ و برخی از مواد معدنی، نمک‌ها و اکسیدها در یک محدوده غلظت کم توسط لوچیک و همکاران [۱۰۵، ۱۰۴] و همین‌طور توسط لوین و همکاران [۱۰۸-۱۰۶] مطالعه شده است. اثر هم‌افزایی بین آمونیوم پلی فسفات و زئولیت مشاهده شده است. سازوکار اصلی در چنین هم‌افزایی، اندرکنش پلی فسفریک اسید تشکیل شده بر اثر تخریب حرارتی APP و ترکیبات حاوی فلز است. کاتیون‌های فلزی به پلی فسفریک اسید در ایجاد اتصالات عرضی کمک می‌کنند و گرانبوی آن را افزایش می‌دهند. این امر باعث کمک به ایجاد یک لایه کربنی عایق می‌شود که مقاومت بیشتری در مقابل حرارت دارد و عملکرد بهتری نشان می‌دهد. اگر ترکیبات معدنی در مقادیر زیاد به ترکیب اضافه شوند باعث ایجاد فسفات‌های جامد کریستالی می‌شود که در این حالت، لایه کربنی به راحتی ترک خورده و خاصیت عایق بودن در برابر حرارت به راحتی افت می‌کند [۱۰۹]. این موضوع بیانگر این مطلب است که هم‌افزایی در محدوده خاصی از غلظت اتفاق می‌افتد.

اثر هم‌افزایی Sb₂O₃ با دیرسوزکننده‌های هالوزن‌دار کاملاً اثبات شده است زیرا این ماده باعث تسریع انتقال هالوزن به فاز گاز و طولانی‌تر شدن اقامت هالوزن در شعله می‌شود. تری اکسید آنتیموان با HCl و HBr در فاز متراکم واکنش می‌دهد و SbCl₃ و SbBr₃ تولید می‌کند که هر دو ماده مذکور فرار هستند. SbCl₃ در دمای ۲۲۳ °C و SbBr₃ در دمای ۲۸۸ °C می‌جوشد. هالوزنه شدن Sb₂O₃ ممکن است تعدادی اکسی هالید واسطه با فرمول Sb_nO_mX_p تولید کند که برخی از آن‌ها می‌توانند وارد فاز گاز شده و رادیکال‌های هیدروژن را جذب کنند [۱۱۰].

همچنین Sb₂O₃ واکنش هالوزن‌زدایی از دیرسوزکننده‌ها را به عنوان کاتالیزور انجام می‌دهد بنابراین هالوزن‌ها در دمای کمتری آزاد می‌شوند. تری هالید آنتیموان (مثل SbBr₃) در شعله، به آنتیموان فلزی احیا می‌شود (واکنش ۱-۹) که این فلز می‌تواند به وسیله اکسیژن (واکنش ۲-۹) یا رادیکال هیدروکسیل (واکنش ۳-۹) اکسید شود که این موضوع باعث حذف این رادیکال‌ها از چرخه سوختن می‌شود [۱۱۱].



^۱ Ammonium polyphosphate (APP)

^۲ Poly(ethylene-co-vinylacetate)

^۳ Sinter

نسبت به نانوکامپوزیت آلومینا دارند. این نانوذرات اثر کاتالیزوری ندارند و رادیکال‌های آزاد را روی سطح خود به تله انداخته و باعث کاهش غلظت آن‌ها می‌شوند [۱۲۷]. علاوه بر این، شکل سیلیکا، تعداد مکان‌ها را برای تحرک زنجیره پلیمر محدود می‌کند که این امر سبب کندشدن فرآیند تجزیه حرارتی نانوکامپوزیت می‌شود. همچنین سیلیکا باعث افزایش تشکیل لایه کربنی در پلیمرهایی که لایه کربنی تشکیل می‌دهند مثل پلی کربنات می‌شود [۱۲۸]. ثابت شده است که پلی استایرن و پلی کربنات اندرکنش قوی‌تری با افزودنی‌های نانومتری یک بعدی (نانومیلها^۳) نسبت به افزودنی‌های نانومتری بی‌بعد (نانوکره‌ها) دارند. در حالت کلی می‌توان گفت که تجزیه حرارتی و آتشگیری نانوکامپوزیت‌ها بستگی به شکل نانوذره داشته و نانوکامپوزیت‌های حاوی نانو ذرات با شکل‌های متفاوت، عملکرد متفاوتی در آزمون‌ها از خود نشان می‌دهند [۱۲۹].

۱۱- دیرسوزکننده‌ها و محیط زیست

بدون شک بسیاری از مواد شیمیایی با سمیت زیاد در آتش‌سوزی‌های بزرگ آزاد می‌شوند. اگر ساکنین مناطق آتش‌سوزی فرصت ترک محل را داشته باشند، سمیت مواد شیمیایی تقریباً هیچ صدمه‌ای به آن‌ها وارد نمی‌کند. ولی اگر این افراد فرصت کافی برای خروج از محل آتش‌سوزی نداشته باشند، علی‌رغم سمیت نسبی مواد دیرسوزکننده، قربانی آتش و اثرات جانبی آن خواهند شد [۱۳۰]. در تولید و ایجاد دیرسوزکننده‌ها، باید توانایی این مواد در کند کردن گسترش آتش، بسیار مهم‌تر از سمیت این مواد به هنگام تجزیه در برابر آتش در نظر گرفته شود. یک تحقیق که داده‌های انتشار ناشی از آتش‌سوزی وسایل منزل را ثبت کرده است، نشان می‌دهد که بیشترین الزامات زیست محیطی برای وسایلی است که دیرسوزکننده ندارند و این امر به دلیل انتشار بسیار زیاد هیدروکربن‌های پلی آروماتیک^۴ (PAHs) است که مواد سرطان‌زای قوی محسوب می‌شوند. تحقیقات نشان می‌دهند که تفاوت چندانی در سمیت و ضرر و زیان گازهای حاصل از احتراق مواد دارای دیرسوزکننده و بدون دیرسوزکننده وجود ندارد [۱۳۱]. تفاوت اساسی بین این دو نوع مواد در غلظت گازهای تولیدی در برابر آتش است. مواد دارای دیرسوزکننده، کندتر می‌سوزند، اغلب خود به خود خاموش می‌شوند و گازهای کمتری تولید می‌کنند. بنابراین آتش‌های کوچک‌تر و ضعیف‌تر، از نظر زیست‌محیطی بهتر هستند و این نوع آتش‌ها با استفاده از مواد دیرسوزکننده به‌دست می‌آیند [۱۳۲]. یکی از مسائلی که امروزه به شدت مورد توجه قرار گرفته است، جایگزینی دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار، مخصوصاً برم‌دار با انواع دیگر دیرسوزکننده‌های بدون هالوژن، به‌دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی است [۱۳۳]. این باور در شرق دور و اروپا وجود دارد که دیرسوزکننده‌های هالوژن‌دار به هنگام مواجهه با آتش و حرارت، ذرات بسیار ریز دی اکسین^۵ یا دی بنزوفوران^۶ منتشر می‌کنند و بنابراین پلاستیک‌ها و مواد حاوی این دیرسوزکننده‌ها برای بازیافت و یا استفاده مجدد مناسب نیستند [۱۳۴]. این

بود و حل شدن اگر بر روی بهبود خواص دیرسوزکنندگی تأثیر خوبی نگذارد، اثر سوئی روی خواص فیزیکی مثل مقاومت مکانیکی نخواهد گذاشت [۱۱۹]. تعدادی از مقالات نشان‌دهنده نتایج خوب استفاده از ذرات بسیار ریز MH و ATH [۱۲۰، ۱۲۱]. با متوسط اندازه ذرات ۱۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر هستند. معمولاً با استفاده از نانو ذرات، بهبود کمی در نتایج آزمون‌های LOI و UL-۹۴ حاصل می‌شود ولی بهبود نتایج در گرماسنج مخروطی^۱ بیشتر است. کاهش در نرخ آزادسازی حرارت^۲ در آزمون گرماسنج مخروطی یکی از نتایج استفاده از نانو ذرات است. گرچه مطالعات زیادی روی سازوکار دیرسوزکنندگی نانوذرات در حال انجام است ولی این موضوع پذیرفته شده است که نانو ذرات به دلیل اندازه بسیار کوچکشان می‌توانند به هم بچسبند و یک لایه بسیار نازک سرامیک-کربن روی سطح پلیمر تشکیل دهند که می‌تواند پلیمر را از حرارت و شعله جدا کند. چون در آزمون‌های LOI و UL-۹۴ از شعله‌های بسیار کوچک استفاده می‌شود، گرمای کافی برای به هم چسبیدن نانوذرات ایجاد نمی‌شود و به همین دلیل تأثیر نانو ذرات معمولاً در این آزمون‌ها دیده نمی‌شود [۱۲۲، ۱۲۳].

اثر فیزیکی دیگری نیز برای عملکرد ذرات میکرو و نانو وجود دارد که معمولاً از آن چشم‌پوشی می‌شود. این اثر به تغییر رئولوژی پلیمر ذوب شده مربوط می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که مقدار کمی از ریزدانه‌ها می‌توانند باعث کاهش چشمگیر جریان مذاب شوند. تغییر در گرانروی مذاب به تنهایی باعث ایجاد اثر دیرسوزکنندگی نمی‌شود ولی این ریز ذرات یک عامل بسیار مهم در کنار سایر دیرسوزکننده‌ها برای بهبود عملکرد دیرسوزکنندگی هستند. برای مثال، یک ترکیب دیرسوزکننده عادی که در آزمون UL-۹۴، درجه ۲-۷ را نشان می‌دهد، با افزودن کمتر از ۱٪ وزنی از یک نوع نانو پرکن، در همان آزمون درجه ۰-۷ را نشان می‌دهد [۱۲۴]. ذرات نانومتری به عنوان موادی که خواصی نظیر مقاومت گرمایی، استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر سوختن را در پلیمر افزایش می‌دهند شناخته شده‌اند. اساساً بسته به ساختار شیمیایی و شکل هندسی ذرات نانو، قابلیت دیرسوزکنندگی آن‌ها در پلیمر متفاوت خواهد بود. مهم‌ترین نانوذراتی که برای افزایش خواص دیرسوزکنندگی به پلیمرها افزوده می‌شود نانورس‌ها، نانو لوله‌های کربنی و نانو اکسیدهای فلزی هستند. نانورس‌ها که بصورت ترکیبات سیلیکاتی لایه‌ای هستند به محض حرارت دادن و افزایش دما، ویسکوزیته مذاب نانوکامپوزیت را کاهش می‌دهند و به سمت سطح پلیمر مهاجرت می‌کنند و تشکیل یک لایه محافظ می‌دهند [۱۲۵]. ساختار شیمیایی نانو ذره و پلیمر نقش اساسی در سازوکار تجزیه حرارتی دارد. نانوذرات آلومینا توانایی کاتالیز کردن واکنش تجزیه حرارتی پلیمرهای حاوی گروه کربونیل را دارد که باعث تسریع این واکنش می‌شود ولی از طرف دیگر، این نانوذرات به سطح پلیمر رفته و یک لایه محافظ یا عایق را تشکیل می‌دهند که این لایه مقاومت به حرارت را در نانوکامپوزیت افزایش می‌دهد. این لایه پدیده‌های انتقال جرم و حرارت از و به لایه را بسیار کند می‌کند و به این صورت از پلیمر در مقابل شعله محافظت می‌کند [۱۲۶]. نانوکامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکا دارای دمای تجزیه حرارتی بالاتری هستند ولی سازوکار متفاوتی

3 Nanorod

4 Polyaromatic hydrocarbons

5 Dioxin

6 Dibenzofuran

1 Cone calorimetry

2 Heat release rate

۱۲- نتیجه‌گیری

سازوکارهای عملکرد مواد دیرسوزکننده را می‌توان بصورت زیر دسته‌بندی کرد:

- تجزیه گرماگیر: هیدروکسیدها، کربنات‌ها و هیدرات‌ها با جذب گرما و تجزیه به مواد ساده‌تر و آزاد کردن آب باعث خنک شدن و کاهش گرما در سطح ماده می‌شوند.
- ایجاد سپر حرارتی و بازتابش گرما از سطح: مواد پف‌کننده با ایجاد لایه عایق کربنی از رسیدن حرارت به زیرلایه یا مواد نسوخته جلوگیری می‌کنند. اکسیدهای معدنی نیز به دلیل دمای ذوب بالا در برابر حرارت مقاومت کرده و از طریق تابش آن را بازمی‌تابانند.
- رقیق کردن گازهای سوختنی: برخی از دیرسوزکننده‌ها با تولید گازهای غیرقابل اشتعال باعث رقیق شدن گازهای سوختنی حاصل از تخریب حرارتی پلیمر می‌شوند.
- واکنش با رادیکال‌های آزاد و شکستن چرخه سوختن: برخی از دیرسوزکننده‌ها با ربودن رادیکال‌های آزاد که باعث ادامه چرخه سوختن می‌شوند واکنش داده و آن‌ها را از محیط شعله حذف می‌کنند. در نتیجه چرخه سوختن متوقف می‌شود.

در این میان مواد نانومتری با روش‌های متفاوت که چندان شناخته شده نیستند عمل می‌کنند. تحقیقات جدید روی این مواد برای شناخت بهتر سازوکار عملکرد و کشف کاربردهای دیرسوزکنندگی در نانوذرات جدید متمرکز شده است. در میان دیرسوزکننده‌ها، فسفر نقش اساسی ایفا می‌کند زیرا سمیت هالوژن‌ها را ندارد و ترکیبات آن معمولاً موثرترین اثر دیرسوزکنندگی را ایجاد می‌کند. به همین دلیل تحقیقات برخی از محققین روی شناخت و ایجاد ترکیبات تازه از این ماده مثل فسفینات‌ها و فسفونات‌ها جهت دیرسوزکنندگی ادامه دارد. علاوه بر این، محققین به دنبال حذف کامل هالوژن‌ها از دیرسوزکننده‌ها و تولید دیرسوزکننده‌های بدون هالوژن موثر هستند تا نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از این مواد را از بین ببرند گرچه نمی‌توان نقش بسیار مهم این گروه از مواد در خاموش کردن آتش را نادیده گرفت.

امر باعث شده است که بسیاری از تولیدکنندگان مواد پلیمری بصورت داوطلبانه از دیرسوزکننده‌ها استفاده نکنند. البته در این میان صرفه‌جویی در هزینه‌ها توسط تولیدکننده‌ها به اندازه دلایل زیست‌محیطی و گاهی بیشتر از آن موثر بوده است. این تمایل به کاهش هزینه‌ها و رقابتی‌تر شدن ایجاد محیط‌زیست پاک‌تر باعث شده است که ایمنی در برابر آتش به شدت کاهش یابد. به عنوان مثال جرقه‌های کوچک در تلویزیون‌های بدون دیرسوزکننده باعث ایجاد آتش‌سوزی‌های بزرگ و ایجاد تلفات جانی قابل توجه شده است [۱۳۵]. آیین‌نامه‌های اروپایی درباره دفع زباله‌های وسایل الکتریکی که جداسازی قسمت‌های حاوی هالوژن را الزامی کرده است، یکی دیگر از دلایل استفاده از دیرسوزکننده‌های غیرهالوژنی و با توجه به مطالب فوق، در برخی مواقع عدم استفاده از دیرسوزکننده توسط تولیدکننده‌ها شده است [۱۳۶]. امروزه تقاضای زیادی برای دیرسوزکننده‌های دوستدار محیط‌زیست (معمولاً از آن‌ها به دیرسوزکننده‌های بدون هالوژن تفسیر می‌شود) و با قابلیت بازیافت آسان وجود دارد اما این موضوع با دیگر الزامات زیست‌محیطی مثل قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری^۱ در تضاد است. معمولاً مواد مقاوم در برابر آب‌کافت و حرارت که در لوازم با قابلیت بازیافت چندین باره استفاده می‌شوند در طبیعت ماندگار هستند و زیست‌تخریب‌پذیر نیستند. پس در طراحی دیرسوزکننده‌ها باید بین مواد یکبار مصرف با عمر کوتاه که زیست‌تخریب‌پذیر هستند و مواد چندبار مصرف با عمر زیاد که قابلیت بازیافت دارند تفاوت قائل شد. امروزه توسعه دیرسوزکننده‌ها این الزامات را برآورد کرده است و محققین هم‌چنان به دنبال راه‌های جدید جهت افزایش دیرسوزکنندگی مواد توأم با دوستدار محیط زیست بودن آن‌ها هستند.

^۱ Biodegradation

۱۳- مراجع

1. D. Irvine, J. McCluskey, I. Robinson, "Fire hazards and some common polymers", *Polym. Degrad. Stab.*, 67(3), 383-396, 2000.
2. A. R. Horrocks, D. Price, "Fire retardant materials", Woodhead Publishin, 2001.
3. O. Manor, P. Georlette, "Flame retardants and the environment", *Speciality Chem. Mag.*, 25(7), 36, 2005.
4. G. L. Nelson, "The changing nature of fire retardancy in polymers", *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, 1-26, 2000.
5. G. L. Nelson, C. A. Wilkie, "Fire Retardancy in 2001", ACS Symposium Series: ACS Publications, 2001.
۶. م. جولزاده، ا. ح. نوارچیان، "مروری بر فرآیند نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان/خاک رس و خواص آن"، فرآیند نو، شماره ۱۶، مهر و آبان ۱۳۸۷.
۷. س. بختیاری، "بررسی رفتار برخی مصالح ساختمانی در مقابل آتش"، دومین همایش محافظت ساختمان‌ها در برابر آتش، مرکز تحقیقات ساختمان و مسکن، تهران، ۱۳۸۵.
۸. ر. صحرائیان، "رفتار آتش‌گیری نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس"، کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۲.
9. S. V. Levchik, "Introduction to flame retardancy and polymer flammability", John Wiley & Sons, New York, 2007.
10. S. R. Turns, "An introduction to combustion", McGraw-hill, New York, Vol. 499, 1996.
11. G. Williams, "Combustion theory", 1985.
12. J. Murphy, "Flame retardants: trends and new developments", *Plastics, Additives and Compounding*, 3(4), 16-20, 2001.
13. D. Stevenson, V. Lee, D. Stein, T. Shah, "Flame retardant formulations for HIPS and polyolefins using chlorinated paraffins", *Proceeding of the Spring FRCA Conference*, San Antonio, TX., 2002.
14. F. De Bie, "The crucial question in fire protection: Flame-retardant thermoplastics: Product strategy and development", *Kunststoffe, Plast Europe*, 92(2): p. 27-29, 2002.
15. A. Leisewitz, H. Kruse, E. Schramm, "Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants: Assessment

- Fundamentals. Results and Summary Overview", Environmental Research Plan of the German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safet. **2000**.
16. P. Georlette, "Application of halogen flame retardants", Fire retardant materials, A. R. Horrocks and D. Price, Editors, Woodhead Publishing: Cambridge, England., 264-292, **2001**.
 17. A. B. Morgan, J. W. Gilman, "An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions", Fire and Materials, **2012**.
 18. P. Georlette, J. Simons, L. Costa, "Halogen containing fire retardant compounds", Marcel Dekker, New York, Vol. 24, **2000**.
 19. S. Boryniec, W. Przygocki, "Polymer combustion processes. 3. Flame retardants for polymeric materials", Progress in rubber and plastics technology, 17(1), 59-80, **2001**.
 20. M. Le Bras, "Fire retardancy of polymers: the use of intumescence", Royal society of chemistr, **1998**.
 21. S., L. and C. A. Wilkie, "Char formation", Fire retardancy of polymeric material, Marcel Dekker, New York.p. 171-215, **2000**.
۲۲. م. ادیسی، "سه هزار و شصت روش ساخت مواد نانو و فرآورده‌های شیمیایی، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیر کبیر، تهران، بهمن ماه ۱۳۸۹
23. Aseeva, Roza Mikhaïlovna, G. E. Ziaikov, "Combustion of polymer materials", Carl Hanser Verlag, 389, **1986**.
 24. X. Chen, Y. Hu, L. Song, "Thermal behaviors of a novel UV cured flame retardant coatings containing phosphorus, nitrogen and silicon", Polym. Eng. Sci., 48(1), 116-123, **2008**.
 25. W. Föllmann, J. Wober, "Investigation of cytotoxic, genotoxic, mutagenic, and estrogenic effects of the flame retardants tris-(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP) and tris-(2-chloropropyl)-phosphate (TCPP) in vitro." Toxicology Letters, 161(2), 124-134, **2006**.
 26. M., L. and W. E. D., "*mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers*", Fire retardant Materials, Woodhead publishin, Cambridge, England, p. 31-68, **2001**.
 27. B. K. Kandola, "Flame Retardant Treatments of Cellulose and Their Influence on the Mechanism of Cellulose Pyrolysis", J. Macromol. Sci., Part C, 36(4), 721-794, **1996**.
 28. Van der Veen, I. and J. de Boer, "Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis", Chemosphere, 88(10), 1119-1153, **2012**.
 29. V. Babushok, W. Tsang, "Inhibitor rankings for alkane combustion", Combust. Flame, 123(4), 488-506, **2000**.
 30. J. Green, "A Review of Phosphorus-Containing Flame Retardants", J. Fire Sci., 10 (6), 470-478, **1992**.
 31. E. Schmitt, "Phosphorus-based flame retardants for thermoplastics", Plastics, Additives and Compounding 9(3), 26-30, **2007**.
 32. U., B. and S. B., "fire retardancy mechanisms of red phosphorus in thermo plastics", proceedings of the additives Conference, San Francisco, **2003**.
 33. E. D. Weil, "Flame Retardants, Phosphorus", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
 34. S. Y. Lu, I. Hamerton, "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers", Prog. Polym. Sci., 27(78), 1661-1712, **2002**.
 35. K. H. Pawlowski, B. Scharrel, "Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis (diphenyl phosphate) and bisphenol A bis (diphenyl phosphate) in polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene blends", Polym. Int., 56(11), 1404-1414, **2007**.
 36. J. Björklund, S. Iseton, U. Nilsson, "Selective determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air by gas chromatography, positive-ion chemical ionization and collision-induced dissociation mass spectrometry", Rapid Communications in Mass Spectrometry, 18(24), 3079-3083, **2004**.
 37. E. Fries, W. Püttmann, "Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany", J. Environ. Monit., (3), 621-626, **2001**.
 38. P. R. Fisk, A. E. Girling, R. J. Wildey, "*Prioritisation of flame retardants for environmental risk assessment*." Environment Agency, **2003**.
 39. D. Zhou, W. Li, C. Tan, X. Zuo, Y. Huang, "Cresyl diphenyl phosphate as flame retardant additive for lithium-ion batteries", J. Power Sources, 184(2), 589-592, **2008**.
 40. M. Bolgar, J. Hubballi, J. Groeger, S. Meronek, "Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives", New York CRC Press Taylor & Francis Group, **2008**.
 41. J. Green, "25 Years of Flame Retarding Plastics", 7th conference on recent advances in flame retardancy of polymeric materials. Stamford, **1996**.
 42. L. Chen, Y. Z. Wang, "A review on flame retardant technology in china. part I: development of flame retardants", Polym. Adv. Technol., 21(1), 1-26, **2010**.
 43. A. R. Horrocks, "Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions.", Polymer Degradation and Stability, 96(3), 377-392, **2011**.
 44. D. Crump, S. Chiu, S. W. Kennedy, "Effects of tris (1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate and tris (1-chloropropyl) phosphate on cytotoxicity and mRNA expression in primary cultures of avian hepatocytes and neuronal cells", Toxicol. Sci., 126(1), 140-148, **2012**.
 45. Yaws, L. Carl, "*Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*", New York: McGraw-Hill, **1999**.
 46. N. Green, M. Schlabach, T. Bakke, E. Brevik, "Screening of selected metals and new organic contaminants", Norwegian Pollution Control Authority, Oslo, **2008**.
 47. H. M. Stapleton, S. Klosterhaus, S. Eagle, J. Fuh, J. D. Meeker, A. Blum, "Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and US house dust", Environ. Sci. Technol., 43(19), 7490-7495, **2009**.
 48. B. M. Alexander, A. W. Charles, "Flame retardant polymer nanocomposites", Wiley interscience, **2007**.
 49. H. M. Stapleton, S. Klosterhaus, A. Keller, P. L. Ferguson, S. van Bergen, E. Cooper, A. Blum, "Identification of flame retardants in polyurethane foam collected from baby products", Environmental science & technology, 45(12), 5323-5331, **2011**.
 50. Jun. Chen, Shumei Liu, Jianqing Zhao, "Synthesis, application and flame retardancy mechanism of a novel flame retardant containing silicon and caged bicyclic phosphate for polyamide 6", Polym. Degrad. Stab., 96(8), 1508-1515, **2011**.
 51. M. Thirumal, D. Khastgir, G. B. Nando, Y. P. Naik, K. Singha, "Halogen-free flame retardant PUF: Effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties", Polym. Degrad. Stab., 95(6), 1138-1145, **2010**.
 52. Y. Liu, Q. Wang, "The investigation on the flame retardancy mechanism of nitrogen flame retardant melamine cyanurate in polyamide 6", J. Polym. Res., 16(5), 583-589, **2009**.
 53. Y. Qian, P. Wei, P. Jiang, X. Zhao, "Synthesis of a novel hybrid synergistic flame retardant and its application in PP/IFR", Polym. Degrad. Stab., 96(6), 1134-1140, **2011**.
 54. N., K. and Z. J. "Overview of flame retardant composition UV stable flame retardant systems and antimony free flame retardant products for polyolefins: halogen free melamine based flame retardants for polyamides", FRCA conference, New Orleans, **2003**.
 55. U. Braun, B. Scharrel, "Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in glass fibre reinforced poly (1,4-butylene terephthalate)", Macromol. Mater. Eng., 293(3), 206-217, **2008**.

56. S. Levchik, A. I. Balabanovich, G. F. Levchik, L. Costa, "Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6", *Fire and Materials*, 21(2), 75-83, **1997**.
57. J. M., E., "Development of new halogen free flame retardant engineering plastics by application of automated optical investigation methods", proceeding of the 16th conference on recent advances in flame retardancy of polymeric materials, Stanford, **2005**.
58. Morgan, Alexander B., and A. Charles, Wilkie, eds. "Flame retardant polymer nanocomposites", Wiley, com, **2007**.
59. T. Orhan, N. A. Isitman, J. Hacaloglu, C. Kaynak, "Thermal degradation mechanisms of aluminium phosphinate, melamine polyphosphate and zinc borate in poly (methyl methacrylate)" *Polym. Degrad. Stab.*, 96(10), 1780-1787, **2011**.
60. A. Z. and S. G., "fire retardation of polymer", *scientia iranica*, 7(2), 125-128, **2000**.
61. H. Zweifel, R. D. Maier, M. Schiller, "*Plastics additives handbook*", Hanser Verlag, **2009**.
62. U., F. and T. J., "*Plastics flammability Handbook*", Munich, Germany: Carl Hanser Verlag, **2004**.
63. J. Zhang, C. A. Wilkie, "Fire retardancy of polyethylene-alumina trihydrate containing clay as a synergist", *Polym. Adv. Technol.*, 16(7), 549-553, **2005**.
64. M. Lewin, "Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers", *Polym. Degrad. Stab.*, 88(1), 13-19, **2005**.
65. H. Huang, M. Tian, L. Liu, W. Liang, L. Zhang, "Effect of particle size on flame retardancy of Mg (OH)₂ filled ethylene vinyl acetate copolymer composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 100(6), 4461-4469, **2006**.
66. U. Braun, B. Scharfel, "Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene", *Macromol. Chem. Phys.*, 205(16), 2185-2196, **2004**.
67. G. Beyer, "Nanocomposites: a new concept for flame retardant polymers", *Polymer News (USA)*, 26(11), 370-378, **2001**.
68. D., W.E., L. M., and R. D., "A search for an interactive flame retardant system for ethylene vinyl acetate", Proceeding of the 15th Conference on recent advances in flame retardancy of polymeric materials. stamford, **2004**.
69. Z. Wang, B. Qu, W. Fan, P. Huang, "Combustion characteristics of halogen-free flame retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists", *J. Appl. Polym. Sci.*, 81(1), 206-214, **2001**.
70. K. K. Shen, S. Kochesfahani, F. Jouffret, "Zinc borates as multifunctional polymer additives", *Polym. Adv. Technol.*, 19(6), 469-474, **2008**.
71. K. Shen, E. Olson, "Recent advances on the use of borates as fire retardants in polymers", Sixteenth Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Stamford, USA, **2005**.
72. P. Patnaik, "*Handbook of Inorganic Chemicals*", McGraw-Hill, **2003**.
73. Q. Wang, J. Li, J. Winandy, "Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood", *Wood Science and Technology*, 38(5), 375-389, **2004**.
74. Y. Ning, S. Guo, "Flame retardant and smoke suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate filled rigid PVC", *J. Appl. Polym. Sci.*, 77(14), 3119-3127, **2000**.
75. B. Garba, "Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods", *Polym. Degrad. Stab.*, 64(3), 517-522, **1999**.
76. G. Fontaine, S. Bourbigot, S. Duquesne, "Neutralized flame retardant phosphorus agent: Facile synthesis ,reaction to fire in PP and synergy with zinc borate", *Polym. Degrad. Stab.*, 93(1), 68-76, **2008**.
77. C. Giudice, J. Benitez, "Zinc borates as flame retardant pigments in chlorine containing coatings", *Prog. Org. Coat.*, 42(1), 82-88, **2001**.
78. H. Pi, S. Guo, Y. Ning, "Mechanochemical improvement of the flame retardant and mechanical properties of zinc borate and zinc borate-aluminum trihydrate filled poly (vinyl chloride)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 89(3), 753-762, **2003**.
79. S. Bourbigot, S. Duquesne, "Fire retardant polymers: recent developments and opportunities", *J. Mater. Chem.*, 17(22), 2283-2300, **2007**.
80. L. Haurie, "Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite /aluminium hydroxide /montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide /montmorillonite mixtures", *Polym. Degrad. Stab.*, 92(6), 1082-1087, **2007**.
81. J. Xiuwei, L. Zhiguo, "Research Progress on Silicon-based Flame Retardants", *Chem. Ind. Eng. Prog.*, 22(8), 818-822, **2003**.
82. T. Kashiwagi, John R. Shields, Jr. Harris, H. Richard, Davis, D. Rick, "Flame retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight", *J. Appl. Polym. Sci.*, 87(9), 1541-1553, **2003**.
83. S. Zhang, A. R. Horrocks, "A review of flame retardant polypropylene fibres", *Prog. Polym. Sci.*, 28(11), 1517-1538, **2003**.
84. H. Huang, M. Tian, "Effects of silicon additive as synergists of Mg(OH)₂ on the flammability of ethylene vinyl acetate copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, 99(6), 3203-3209, **2006**.
85. S. V. Levchik, E. D. Weil, "Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends", *J. Fire Sci.*, 24(2), 137-151, **2006**.
86. L. Song, Q. He, Y. Hu, H. Chen, L. Liu, "Study on thermal degradation and combustion behaviors of PC/POSS hybrids", *Polym. Degrad. Stab.*, 93(3), 627-639, **2008**.
87. S. Duquesne, F. Samyn, S. Bourbigot, P. Amigouet, F. Jouffret, "Influence of talc on the fire retardant properties of highly filled intumescent polypropylene composites", *Polym. Adv. Technol.*, 19(6), 620-627, **2008**.
88. M. Xanthos, "Functional fillers for plastics", Wiley-Vch, **2010**.
89. J. Tarrío-Saavedra, J. López-Beceiro, S. Naya, R. Artiaga, "Effect of silica content on thermal stability of fumed silica/epoxy composites", *Polym. Degrad. Stab.*, 93(12), 2133-2137, **2008**.
90. P. R. Hornsby, "The application of fire retardant fillers for use in textile barrier materials, in multifunctional barriers for flexible structure," S. Duquesne, C. Magniez, G. Camino, Editors., Springer Berlin Heidelberg, 3-22, **2007**.
91. S. V. Levchik, E. D. Weil, "Overview of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC", *Polym. Adv. Technol.*, 16(10), 707-716, **2005**.
92. X. Xiaoming, C. Shiyuan, L. Jianzong, "Studies on characteristics and mechanisms of X-MoO₃ synergism in fire retarded epoxy resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, 45(7), 1145-1149, **2003**.
93. A. B. Morgan, "A review of transition metal-based flame retardants: transition metal oxide/salts, and complexes", *ChemInform* 41(1), **2010**.
94. Sharma, K. Sunil, N. K. Saxena, "Flame retardant smoke suppressant protection for poly vinylchloride", *Fire technology* 40.4, 385-398, **2004**.
95. H. Qu, W. Wu, Y. Zheng, J. Xie, "Synergistic effects of inorganic tin compounds and Sb₂O₃ on thermal properties and flame retardancy of flexible poly (vinyl chloride)", *Fire Safety Journal*, 46(7), 462-467, **2011**.
96. H. Qu, W. Wu, J. Xie, J. Xu, "A novel intumescent flame retardant and smoke suppression system for flexible PVC", *Polym. Adv. Technol.*, 22(7), 1174-1181, **2011**.
97. J. Xu, C. Zhang, H. Qu, C. Tian, "Zinc hydroxystannate and zinc stannate as flame retardant agents for flexible poly(vinyl chloride)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 98(3), 1469-1475, **2005**.
98. W. H. Wu, X. Ye, L. Liu, C. Z. Wang, "Zinc Hydroxystannate Coated Mineral Grade Mg (OH)₂ as Flame Retardant and Smoke Suppression for Flexible PVC", *Adv. Mater. Res.*, 652, 481-484, **2013**.

99. C. S. Wu, Y. L. Liu, Y. S. Chiu, "Epoxy resins possessing flame retardant elements from silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents", *Polym.*, 43(15), 4277-4284, **2003**.
100. Weil, D. Edward, "*Synergists, adjuvants and antagonists in flame retardant systems*", Fire retardancy of polymeric materials, New York: Marcel Dekker Inc, 45-115, **2000**.
101. S. Sun, Y. He, X. Wang, D. Wu, "Flammability characteristics and performance of halogen free flame retarded polyoxymethylene based on phosphorus-nitrogen synergistic effects", *J. Appl. Polym. Sci.*, 118(1), 611-622, **2010**.
102. A. R. Horrocks, G. Smart, S. Nazaré, B. Kandola, "Quantification of zinc hydroxystannate and stannate synergies in halogen containing flame retardant polymeric formulations", *J. Fire Sci.*, 28(3), 217-248, **2010**.
103. N. Wu, R. Yang, "Effects of metal oxides on intumescent flame retardant polypropylene", *Polym. Adv. Technol.*, 22(5), 495-501, **2011**.
104. G. Levchik, S. Levchik, A. Lesnikovich, "Mechanisms of action in flame retardant reinforced nylon 6", *Polym. Degrad. Stab.*, 54(2), 361-363, **1996**.
105. Schartel, Bernhard. "Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development", *Materials* 3(10), 4710-4745, **2010**.
106. A. Toldy, N. Toth, P. Anna, G. Marosi, "Synthesis of phosphorus-based flame retardant systems and their use in an epoxy resin", *Polym. Degrad. Stab.*, 91(3), 585-592, **2006**.
107. Y. Liu, J. Zhao, C. L. Deng, L. Chen, D. Y. Wang, Y. Z. Wang, "Flame-retardant effect of sepiolite on an intumescent flame-retardant polypropylene system", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50(4), 2047-2054, **2011**.
108. M. Lewin, M. Endo, "Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds", *Polym. Adv. Technol.*, 14(1), 3-11, **2003**.
109. X. Chen, C. Jiao, Y. Wang, "Synergistic effects of iron powder on intumescent flame retardant polypropylene system", *Express Polym. Lett.*, 3(6), 359-365, **2009**.
110. J. J. Pitts, P. H. Scott, D. G. Powell, "Thermal decomposition of antimony oxychloride and mode in flame retardancy", *J. Cell. Plast.*, 6(1), 35-37, **1970**.
111. W. Starnes, Y. M. Kang, L. B. Payne, "Reductive dechlorination of a cycloaliphatic fire retardant by antimony trioxide and nylon 6, 6: Implications for the Synergism of Antimony and Chlorine", *ACS Symposium Series. ACS Publications*, **2001**.
112. J. Green, "Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression: a Review", *J. Fire Sci.*, 14(6), 426-442, **1996**.
113. A. Durin France, "Magnesium hydroxide/zinc borate/talc compositions as flame retardants in EVA copolymer", *Polym. Int.*, 49(10), 1101-1105, **2000**.
114. J. WU, J. LI, "Effect of additives on halogen free flame retardant polyethylene system", *Insulating Materials*, 3, 17, **2010**.
115. L. Lihua, J. Jingxian, L. Huiyuan, Z. Changshan, "Preparation of cubic Sb₂O₃ and its research of flame retardancy on flexible PVC", *Chem. Technol. Market*, 7, **2009**.
116. Myszak Jr, E. A., "Use of submicron inorganic flame retardants in polymeric systems", **1992**.
117. S. Liu, H. Ye, Y. Zhou, J. He, "Study on flame retardant mechanism of polycarbonate containing sulfonate silsesquioxane fluoro retardants by TGA and FTIR", *Polym. Degrad. Stab.*, 91(8), 1808-1814, **2006**.
118. A. Konig, U. Fehrenbacher, T. Hirth, E. Kroke, "Flexible polyurethane foam with the flame retardant melamine", *J. Cell. Plast.*, 44(6), 469-480, **2008**.
119. A. Innes, "Plastic flame retardants: technology and current developments", *RAPRA.*, **2004**.
120. H. Huang, M. Tian, L. Liu, W. Liang, L. Zhang, "Effect of particle size on flame retardancy of Mg(OH)₂ filled ethylene vinyl acetate copolymer composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 100(6), 4461-4469, **2006**.
121. M. Okoshi, H. Nishizawa, "Flame retardancy of nanocomposites", *Fire Mater.*, 28(6), 423-429, **2004**.
122. L. Wang, X. He, C. A. Wilkie, "The utility of nanocomposites in fire retardancy", *Mater.*, 3(9), 4580-4606, **2010**.
123. J. Zhang, M. A. Delichatsios, S. Bourbigot, "Experimental and numerical study of the effects of nanoparticles on pyrolysis of a polyamide 6 (PA6) nanocomposite in the cone calorimeter", *Combust. Flame*, 156(11), 2056-2062, **2009**.
124. B. Marosfi, S. Matko, P. Marosi, "Fire retarded polymer nanocomposites", *Curr. Appl Phys.*, 6(2), 259-261, **2006**.
125. B. Schartel, M. Bartholmai, U. Knoll, "Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites", *Polym. Adv. Technol.*, 17(9-10), 772-777, **2006**.
126. A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, P. Gaudon, "Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA", *Polym. Adv. Technol.*, 17(4), 327-334, **2006**.
127. T. R. Hull, B. K. Kandola, "Fire retardancy of polymers: new strategies and mechanisms", *R. Soc. Chem.*, **2009**.
128. F. Yang, R. Yngard, G. L. Nelson, "Flammability of polymer clay and polymer silica nanocomposites", *J. Fire Sci.*, 23(3), 209-226, **2005**.
129. F. Yang, G. L. Nelson, "Polymer/silica nanocomposites prepared via extrusion", *Polym. Adv. Technol.*, 17(4), 320-326, **2006**.
130. M. Rakotomalala, S. Wagner, M. D'ring, "Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications", *Mater.*, 3(8), 4300-4327, **2010**.
131. M. M. Hirschler, "Chemical aspects of thermal decomposition of polymeric materials", Marcel Dekker, New York, **2000**.
132. D. A. Purser, "Toxicity assessment of combustion products", *The SFPE handbook of fire protection engineering*, 2, 83-171, **2000**.
133. J. M., "Flame retardants higher performance and wider product choice", *Plastics, Additives and Compounding*, 5(6), 32-36, **2003**.
134. M. Alae, R. J. Wenning, "The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges", *Chemosphere*, 46(5), 579-582, **2002**.
135. J. Troitzsch, "Fire safety of TV sets and PC monitors", available from EFRA, **1998**.
136. E. F. R. Association, "Flame retardants frequently asked questions", The European Flame Retardant Association, **2004**.