

Flame retardancy in polymeric materials: A short overview

TaherRahimiAghdam¹, Zahra Shariatinia^{2*}

¹ Ph.D. Researcher, Chemistry Department, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

² Associated Professor, Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

Abstract:

Because of favorable mechanical and chemical properties of polymers, metals have been replaced by polymers in many applications, but flammability and combustibility of polymeric materials is their major shortcoming, limiting their applications. Beside this, toxic gases produced during combustion of polymeric materials increase the fire hazards. To overcome this, numerous attempts have been made to improve the flame retardancy of polymeric materials. Pyrolysis of polymer by thermal treatment leads in the formation of highly reactive $\bullet\text{O}$, $\bullet\text{H}$ and $\bullet\text{OH}$ radicals that the first two species are mainly converted to the hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) and the $\bullet\text{OH}$ radical affords the required heat for fire propagation by contribution in an exothermic reaction. Thus, $\bullet\text{OH}$ inhibition results in avoiding fire spreading. Halogenated flame retardants producing halogen radicals or volatile phosphate retardants releasing $\bullet\text{HPO}$, $\bullet\text{PO}$ or $\bullet\text{PO}_2$ radicals, can inhibit $\bullet\text{OH}$ radical. For reducing flammability of polymers, it is possible to either change the polymer structure or create a protecting layer on the surface of polymers and textiles using surface coating. This paper aims to give a short overview about fundamentals of polymeric materials combustion, modes of action of flame retardants in both vapor and condensed phase include heat sink, barrier layer, intumescent effect, prevent the flame propagation, as well as, recent developments in nanostructure flame retardants. We also highlight the applications of flame retardant in polymeric materials and composites, toxicity of flame retardant and the fire retardancy tests, which have been used to describe fire behavior, nature and modes of flame retardant materials.

Key words: Flame retardancy, Nanostructures, flame retardant materials, Polymeric materials, Composite

* Shariati@aut.ac.ir

بازدارندگی شعله در مواد پلیمری: مروری کوتاه

طاهر رحیمی اقدم^۱، زهرا شریعتی نیا^{۲*}

^۱ پژوهشگر دکتری، گروه شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

^۲ دانشیار گروه شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

چکیده

پلیمرها بدلیل خصوصیات مکانیکی و شیمیایی مطلوبشان، در بسیاری از کاربردها جایگزین فلزات شده‌اند ولیقابلیت اشتعال و احتراق مواد پلیمری، استفاده از آنها را محدود ساخته است. علاوه براین، گازهای سمی حاصل از احتراق مواد پلیمری نیز خطرات ناشی از آتش را افزایش داده است. برای غلبه بر این مشکل تلاش‌های بسیاری در جهت بهبود بازدارندگی شعله مواد پلیمری صورت گرفته است. پیرولیز پلیمر در اثر حرارت منجر به تشکیل گونه‌های رادیکالی بسیار واکنش پذیر $\text{H}\cdot$ ، $\text{O}\cdot$ و $\text{OH}\cdot$ می‌شود که دو گونه اول نیز عمدتاً به رادیکال هیدروکسیل ($\text{OH}\cdot$) تبدیل می‌شوند و $\text{OH}\cdot$ با شرکت در یک واکنش گرمازا، گرمای لازم برای گسترش شعله را فراهم می‌کند. بنابراین، مهار $\text{OH}\cdot$ باعث ممانعت از پیشروی شعله خواهد بود. بازدارنده‌های شعله هالوژن دار که هالوژن رادیکالی تولید می‌کنند یا بازدارنده‌های فسفاتی فرار که $\text{HPO}\cdot$ ، $\text{PO}\cdot$ یا $\text{PO}_2\cdot$ آزاد می‌کنند، باعث مهار $\text{OH}\cdot$ می‌شوند. برای کاهش قابلیت اشتعال پلیمرها، می‌توان یا ساختار پلیمر دستکاری نمود یا با پوشش دهی سطحی پلیمر و منسوجات، یک لایه محافظ روی آنها ایجاد کرد. این مقاله برآن است تا فرآیند احتراق مواد پلیمری، مکانیسم‌های عمل بازدارنده‌های شعله در فاز بخار و متراکم شامل چاه حرارتی، لایه محافظ، اثر گرماتورمی و جلوگیری از پیشروی شعله نیز پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانو ساختارهای بازدارنده شعله را بصورت خلاصه مورد بررسی قرار دهد. همچنین نحوه بکارگیری بازدارنده‌های شعله در پلیمرها و کامپوزیت‌ها، سمیت ناشی از احتراق پلیمرها و بازدارنده‌های شعله نیز آزمون‌های سنجش بازدارندگی شعله-که رفتار حرارتی بازدارنده‌های شعله را نشان می‌دهند- مورد بحث قرار گرفته‌اند.

مقدمه

در سالهای اخیر، استفاده از پلیمرها و کامپوزیت‌های پلیمری در اتومبیل‌ها، هواپیماها، کشتی‌ها، ساخت و سازهای شهری، منسوجات، بسته‌بندی و بسیاری از زمینه‌های دیگر بصورت نمایی افزایش داشته است. دلیل این امر را می‌توان در وزن پایین، خصوصیات مکانیکی و شیمیایی مطلوب و نیز مقاومت در برابر خوردگی پلیمرها جستجو کرد [۱]. ولی از آنجاییکه بخش عمده ساختار پلیمرها را هیدروکربن‌ها تشکیل می‌دهند، از اینرو اغلب پلیمرها زمانی که در معرض آتش قرار می‌گیرند، به سرعت می‌سوزند. حین انجام این فرآیند، گرما، شعله، دود و گازهای مختلف آزاد می‌شود که می‌توانند بسیار خطرآفرین باشند. طبق آمار سال ۲۰۱۴، سالانه بطور متوسط ۴۰۰۰ نفر در آمریکا و ۵۰۰۰ نفر در اروپا در اثر حوادث آتش‌سوزی جان خود را از دست می‌دهند. ۰/۳٪ از کل محصولات کشاورزی دنیا نیز سالانه در اثر حوادث ناشی از آتش از بین می‌روند [۲]. به همین خاطر قوانینی در جهت افزایش ایمنی و سلامت ناشی از این حوادث توسط اتحادیه اروپا، آمریکا و بسیاری دیگر کشورهای پیشرفته وضع شده است. از دیگر سو، تلاش‌ها و تحقیقات بسیاری در جهت جایگزینی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر طبیعی با پلیمرهای زیست‌تخریب‌ناپذیر در جریان است و از آنجاییکه این پلیمرها نیز قابلیت اشتعال بالایی دارند [۲]، توسعه بازدارنده‌های شعله^۱ بسیار حائز اهمیت می‌باشد.

زمانیکه یک ماده پلیمری در معرض منبع حرارت قرار می‌گیرد، دمای سطح آن افزایش پیدا می‌کند تا اینکه به تدریج به دمای پیرولیز (Tp) آن می‌رسد. در این دما پلیمر پیرولیز شده و گازی قابل احتراق و غیرقابل احتراق، محصولات مایع و مقداری جامد زغالی تشکیل می‌شود [۲]. در اثر اختلاط گازهای قابل احتراق با اکسیژن یا هوای محیط، مخلوط گازی قابل اشتعال تشکیل می‌شود. این مخلوط گازی می‌تواند در اثر افزایش بیشتر دما و رسیدن به در دمای احتراق (Tc) و در نتیجه تامین انرژی فعالسازی انجام واکنش احتراق، بصورت انفجاری آتش بگیرد و یا در حضور منبع خارجی (مانند

¹ Flame retardant

جرقه یا شعله) در دمای پایین (نقطه اشتعال^۱) شعله‌ور شود. اگر حرارت آزاد شده از سوختن پلیمر به اندازه‌ای باشد که بطور مستمر پیرولیز پلیمر ادامه پیدا کند، غلظت مورد نیاز از گازهای قابل احتراق تامین شده و شعله ادامه پیدا می‌کند. سه عامل سوخت (گازهای قابل احتراق آزاد شده از پیرولیز)، گرما (در اثر گرمای ناشی از منبع خارجی و یا گرمای آزاد شده از اکسایش سوخت) و اکسیژن (موجود در هوا) برای احتراق پلیمر ضروری می‌باشند (شکل ۱). بازدارندگی از شعله با جلوگیری از تکرار این چرخه و یا ایجاد اختلال در آن قابل حصول می‌باشد [۳, ۴].

شکل ۱. چرخه سوختن پلیمر [۴]

نحوه عمل بازدارنده‌های شعله

بازدارنده‌های شعله به یکی از حالت‌های فیزیکی، شیمیایی و یا مخلوطی از هر دو عمل می‌کنند. در حالت فیزیکی بازدارنده شعله از طریق «چاه حرارتی»^۲، رقیق کردن سوخت یا ایجاد لایه مقاوم عمل می‌کند. در حالیکه در حالت شیمیایی با تغییر یا تاثیر بر مسیر تجزیه پلیمر یا پیشروی شعله، فرآیند احتراق مختل می‌شود. بازدارندگی شعله ممکن است در فاز متراکم^۳ (فاز جامد یا مذاب در سطح پلیمر) و یا در فاز گازی (بخار) صورت پذیرد [۵]. مکانیسم مولکولی نحوه عمل بازدارنده‌های شعله بسیار پیچیده می‌باشد؛ بطوریکه در یک روشی از آن وجود ندارد. لذا در ادامه بصورت خلاصه به‌کلیت نحوه عمل تک تک موارد اشاره شده پرداخته می‌شود.

چاه حرارتی (اثر ظرفیت حرارتی و فرآیندهای گرماگیر)

در این حالت، افزودنی‌ها یا پرکننده‌های بکاررفته در ترکیب پلیمر با دریافت میزان قابل توجهی از گرمایی که پلیمر در معرض آن قرار دارد، بصورت گرماگیر تجزیه شده و در نتیجه مانع از صرف شدن این میزان گرما برای احتراق پلیمر می‌شود. بنابراین این ترکیبات بعنوان چاه حرارتی عمل می‌کنند. آلومینیوم هیدروکسید (آلومینیوم تری‌هیدرات، ATH)، که در دمای 200°C آب آزاد می‌کند، منیزیم هیدروکسید (منیزیم دی‌هیدروکسید، MDH)، که در دمای 300°C آب

¹Flash point

²Heat sink

³Condensed phase

آزاد می‌کند)، ترکیبات کربناتی مانند کلسیم کربنات (که گاز کربن دی‌اکسید آزاد می‌کند)، بورات روی هیدراته $(xZnO \ yB_2O_3 \ zH_2O)$ و رس $(Al_2O_3 \ 2SiO_2 \ 2H_2O)$ از جمله ترکیباتی می‌باشند که به طریق چاه حرارتی عمل می‌کنند. همانطور که اشاره شد، این ترکیبات علاوه بر اثر چاه حرارتی، گازهای غیرقابل احتراق نیز آزاد می‌کنند که به مختل شدن بیشتر فرآیند احتراق کمک می‌کند. بعنوان نمونه آب آزاد شده در فاز گازی باعث کاهش حرارت تابشی شعله می‌شود، گازهای قابل احتراق را رقیق‌تر می‌کند و باقیمانده بدون آب نیز بعنوان لایه مقاوم در برابر حرارت و اکسیژن عمل می‌کند [۵].

چاه حرارتی در فاز بخار

ظرفیت گرمایی گازهای آزاد شده از بازدارنده‌های شعله می‌تواند نقش مهمی در جلوگیری از گسترش شعله داشته باشد. ولی این موضوع در تحقیقات، بسیار کم مورد توجه قرار گرفته است. بعنوان نمونه اثر ظرفیت گرمایی هیدروژن کلرید آزاد شده از بازدارنده‌های شعله کلردار بسیار حائز اهمیت می‌باشد و پایین آمدن دمای شعله را بدنبال خواهد داشت. این اثر در مورد هیدروژن برمید کمتر می‌باشد. اثر رقیق‌کنندگی گازهای قابل احتراق نیز در هر دو مورد مشاهده شده است و علاوه بر اینها، گازهای بی‌اثر آزاد شده باعث بیرون راندن گازهای قابل احتراق از محدوده شعله نیز می‌شود [۵]. بعنوان نمونه دیگر، ملامین در اثر حرارت سیانامید آزاد می‌کند که این ترکیب در فاز بخار بصورت گرماگیر به گازهای نیتروژن‌دار با قابلیت احتراق خیلی کم تبدیل می‌شود [۶].

اثر لایه محافظ^۱

این اثر هم در فاز گازی و هم در فاز متراکم (بر روی پلیمر) عمل می‌کند. آزاد شدن گازهای غیرقابل احتراق در اثر تجزیه گرماگیر بازدارنده‌های شعله، باعث می‌شود که لایه‌ای از این گازها سطح پلیمر را پوشانده و میزان تماس و واکنش اکسیژن را با سطح پلیمر به حداقل برساند و بدین ترتیب فرآیند احتراق مختل شود. این فرآیند ممانعت فیزیکی می‌باشد. از طرف دیگر، در فاز متراکم این اثر به شیوه شیمیایی باعث ممانعت از پیشروی آتش می‌شود. به این صورت

¹Barrier layer effect

که در اثر قرارگیری پلیمر در معرض شعله، لایه‌ای محافظ از زغال^۱ روی سطح پلیمر تشکیل شده و با جلوگیری از رسیدن گرما و اکسیژن به سطح پلیمر و نیز کاهش میزان گازهای قابل احتراق آزاد شده، از احتراق بیشتر پلیمر جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، تشکیل لایه زغالی با آزاد شدن آب یا کربن دی‌اکسید نیز همراه است که اثر بازدارندگی را بیشتر می‌کند. بدیهی است که هرچه میزان چسبندگی لایه زغالی بیشتر و شکاف‌های موجود در آن کمتر باشد، اثر بازدارندگی آن بیشتر خواهد بود. مشخص شده است که لایه زغالی تشکیل شده از کربن سیاه بی‌شکل (آمورف) که کربن گرافیتی بصورت تصادفی در آن پخش شده است، بیشترین اثر محافظتی را دارد. چراکه لایه بی‌شکل در اثر حرارت به شکل مذاب کشسان درآمده و کربن گرافیتی نیز بعنوان تقویت کننده (همانند کامپوزیت‌ها) عمل می‌کند [۵، ۷]. بازدارنده‌های شعله فسفاتی با فراریت کم، بورات‌ها، سیلیکاتی‌ها و رس، در کنار سایر شیوه‌های بازدارندگی از شعله، از طریق تشکیل لایه زغالی محافظت نیز از گسترش شعله ممانعت بعمل می‌آورند [۵، ۸]. قابل ذکر است که بسیاری از پلیمرهای ترموست بدلیل شاخص اکسیژن پایین، بطور ذاتی قابلیت تولید لایه زغالی دارند. ولی پلیمرهای پرکاربردی مانند پلی‌استر، پلی‌آمید و بسیاری دیگر از پلیمرهای ترموپلاست، در حالت خالص لایه زغالی محافظ تشکیل نمی‌دهند. با اضافه کردن افزودنی‌های بازدارنده شعله مناسب (که عمدتاً گونه‌های اسیدی آزاد می‌کنند)، می‌توان به تشکیل لایه زغالی در پلیمرهای ترموپلاست کمک کرد. استفاده از گونه‌هایی که HCl آزاد می‌کنند، مناسب نیست چراکه HCl بسیار فرار می‌باشد. استفاده از ترکیباتی مانند آمونیوم سولفات که در اثر حرارت اسید سولفوریک آزاد می‌کنند، در پلیمرهایی مانند سلولز که در دمای پایین می‌سوزند، مناسب می‌باشد ولی در مورد پلیمرهایی که احتراق آنها در دمای بالایی اتفاق می‌افتد، خروج اسید سولفوریک باعث کاهش اثر بازدارندگی می‌شود. مناسب‌ترین گزینه برای کاتالیز کردن تشکیل لایه زغالی در پلیمرهای دارای اکسیژن و یا نیتروژن، فسفریک اسیدها یا پلی‌فسفریک اسیدها می‌باشد که غیر فرار می‌باشد. از آنجاییکه اضافه کردن بازدارنده‌های فسفاته به ترکیب پلیمر بصورت اسیدی مناسب نمی‌باشد، لذا نمک یا استر آن (که در اثر گرما تجزیه می‌شود) بکار گرفته می‌شود [۵، ۸].

¹ Char

اثر گرماتورمی^۱

این روش چند دهه است که بعنوان روشی کارآمد برای بازدارندگی از آتش شناخته شده است؛ ولی استفاده تجاری از آن به دلیل قیمت بالای افزودنی‌ها و نیز خاصیت آبدوستی آنها، محدود می‌باشد. در این روش از یک ماده تشکیل‌دهنده لایه زغالی (بطور عمده پلی‌آل‌هامانند پنتا‌ریت‌ریتول)، کاتالیست تشکیل‌دهنده لایه زغالی مانند آمونیوم پلی‌فسفات و یک عامل دمنده (مانند ملامین) برای انبساط پلیمر مذاب، استفاده می‌شود [۵]. در اثر حرارت پلی‌فسفریک اسید آزاد می‌شود که طی واکنش تراکمی با پلی‌آل، لایه زغالی تشکیل می‌شود. در این میان، پلی‌فسفریک اسید با ملامین واکنش داده و ملامین پلی‌فسفات تشکیل می‌شود. ملامین پلی‌فسفات طی فرآیندی گرماگیر، ملامین و یا سایر گونه‌های گازی آزاد کرده و باعث انبساط لایه زغالی و در نتیجه محافظت در برابر شعله می‌شود [۹].

جلوگیری از پیشروی شعله

پیرولیز پلیمر در اثر حرارت منجر به تشکیل گونه‌های رادیکالی بسیار واکنش‌پذیر $H\cdot$ ، $O\cdot$ و $OH\cdot$ می‌شود. دو گونه اول نیز طبق واکنش‌های شماره ۱ و ۲ (طرح ۱) بطور عمده به رادیکال هیدروکسیل ($OH\cdot$) تبدیل می‌شوند. $OH\cdot$ با شرکت در واکنش گرمازای شماره ۳، گرمای لازم برای گسترش شعله را فراهم می‌کند. بنابراین مهار $OH\cdot$ باعث ممانعت از پیشروی شعله خواهد بود [۹].

طرح ۱. نقش رادیکال هیدروکسیل در گسترش شعله [۹]

استفاده از بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار (کلر یا برم) که هالوژن رادیکالی تولید می‌کنند و یا بازدارنده‌های فسفاتی فرار که $PO\cdot$ ، $HPO\cdot$ یا $PO_2\cdot$ آزاد می‌کنند، باعث مهار $OH\cdot$ می‌شود [۵، ۹]. با این حال استفاده از این نوع از بازدارنده‌های آتش‌بدلیل آزاد کردن گازهای سمی و مشکلات بسیار جدی که برای انسان ایجاد می‌کند، بسیار محدود است [۹]. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، یک بازدارنده شعله ممکن است از طریق فاز گازی یا فاز متراکم یا مخلوطی از هر دو عمل کند. برای تشخیص این موضوع، احتراق را یکبار در حضور N_2-O_2 و یکبار دیگر در حضور N_2-N_2O انجام

¹Intumescent

می‌دهند. اگر تغییر محسوسی در بازدارندگی شعله مشاهده نشود، می‌توان نتیجه گرفت که بازدارندگی شعله از طریق فاز متراکم صورت می‌پذیرد [۵].

پیشرفت‌های اخیر نانو ساختارهای بازدارنده شعله

حسامی و همکارانش در شماره ۱ از دوره سوم نشریه بسپارش، بازدارنده‌های شعله نانورس، نانولوله‌های کربنی، کاغذباکی^۱، نانوالیاف کربنی، پلی سیلوکسان‌ها و نیز بازدارنده‌های شعله مرسوم مانند نانومواد کربناتی، هیدروکسیلی و سیلیکاتی را به تفصیل مورد بحث قرار دادند. در این قسمت مهمترین پیشرفت‌های حاصل شده در رابطه با نانو ساختارهای بازدارنده شعله بیان خواهند شد.

ساختارهای گرافنی

گرافن نانو ساختاری یک بعدی است که از کنار هم قرار گرفتن ساختارهای شش گوشه‌ای کربن به ضخامت یک اتم تشکیل شده است. یکی از عمده روش‌های تهیه گرافن روش‌های مبتنی بر روش هامرز می‌باشد. استفاده از گرافن خام بعنوان بازدارندگی شعله دارای محدودیت می‌باشد چراکه اولاً گرافن به تنهایی خاصیت بازدارندگی شعله زیادی ندارد. دوماً بدلیل وجود اندرکنش‌های واندروالس و $\pi-\pi$ ، صفحات گرافن تمایل به تجمع دارند که در این صورت بازدهی بازدارندگی شعله کاهش می‌یابد. علاوه بر این، یکی از مهمترین دلایل استفاده از بازدارنده‌های شعله، کاهش سمیت ناشی از احتراق (گازهای متصاعد شده) در کنار کاهش قابلیت اشتعال پذیری پلیمر است. از اینرو عامل دار کردن گرافن یا نشان دادن دیگر بازدارنده‌های شعله روی گرافن در جهت رفع این محدودیت‌ها موثر خواهد بود [۱۰].

بیشترین میزان مطالعاتی در سالهای اخیر در رابطه با بازدارندگی شعله گرافن انجام شده است را می‌توان به سه دسته تقسیم‌بندی کرد: الف) افزودن گرافن (به تنهایی یا به همراه بازدارنده‌های شعله مرسوم) به ماتریس پلیمر و تهیه

¹Buckypaper

نانوکامپوزیت پلیمری [۱۱]؛ ب) اصلاح سطحی گرافن به منظور افزایش خاصیت بازدارندگی شعله و بهبود پخش آن در ماتریس پلیمر [۱۲]؛ ج) پیوند^۱ گرافن خام و یا اصلاح شده به زنجیر پلیمر [۱۳].

Wang و همکارانش [۱۴] میزان مقاومت در برابر شعله رزین اپوکسی (ER) را در حضور نانوصفحه گرافن (GNS) و بازدارنده‌های شعله مرسوم مانند هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDH)^۲ و نیز بازدارنده‌های فسفاتی مورد بررسی قرار دادند. عمده مکانیسم عمل LDH از طریق از دست دادن آب می‌باشد. در کامپوزیت ER/ LDH/ GNS، گرافن از طریق ایجاد لایه محافظ باعث افزایش بازدارندگی شعله می‌شود. همچنین، مشخص شد که افزودن ۰/۵٪ وزنی از LDH و GNS باعث افزایش شاخص حد اکسیژن (LOI) از ۱۵/۹ (برای رزین اپوکسی) به ۲۳/۶ (برای نانوکامپوزیت) می‌شود. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، بازدارنده‌های فسفاتی از طریق تشکیل لایه زغالی محافظ باعث بروز بازدارندگی شعله می‌شوند. حضور GNS، باعث تراکم و پیوستگی بیشتر لایه زغالی شده و بدین ترتیب بازدارندگی از شعله بهبود پیدا می‌کند [۱۴].

نانوذرات TiO_2

نتایج تحقیقات Jiao و همکارانش [۱۵] نشان داد که TiO_2 یک افزودنی غیرفعال (به لحاظ شیمیایی) محسوب می‌شود. بدین معنی که TiO_2 از طریق فرآیندهای فیزیکی باعث بازدارندگی شعله می‌شود. این گروه مشاهده کردند که زمانی که در کامپوزیت اتیلن وینیل استات/LDH از نانوذرات TiO_2 بعنوان افزودنی استفاده می‌شود، اثر هم‌افزایی^۳ در بازدارندگی شعله ایجاد می‌شود. مکانیسم عمل به این صورت می‌باشد که به هنگام احتراق کامپوزیت، نانوذرات TiO_2 به سطح پلیمر مهاجرت کرده و با تشکیل لایه محافظ، از تبادل گرما، اکسیژن و گازهای قابل اشتعال جلوگیری می‌کنند. این امر در کنار LDH باعث افزایش بیشتر اثر بازدارندگی می‌شود [۱۵].

^۱Graft

^۲Layered double hydroxides

^۳Synergistic effect

نانوذرات پیرووانادات مس

صلواتی نیاسری و همکارانش [۱۶] بازدارنده شعله جدیدی با ترکیب شیمیایی $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (پیرووانادات مس) معرفی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که پیرووانادات مس در محدوده دمایی $450-550^\circ\text{C}$ طی تجزیه گرماگیر، از طرفی با از دست دادن آب بعنوان چاه حرارتی عمل می کند و از دیگر سو آب آزاد شده باعث رقیق شدن گازهای احتراقی و نیز خنک شدن مخلوط می شود. علاوه بر این، $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7$ حاصل شده با تشکیل لایه محافظ مغناطیسی اثر بازدارندگی شعله را افزایش می دهد [۱۶].

نحوه بکارگیری بازدارنده های شعله

به منظور کاهش قابلیت اشتعال پلیمرها، دورا هیرد کلی را می توان در نظر گرفت: الف) دستکاری در ترکیب داخلی پلیمر؛ ب) پالایش سطحی پلیمر و منسوجات و یا ایجاد لایه محافظ بر روی آنها [۱۷]. در ادامه به هر یک از این مورد پرداخته می شود.

دستکاری در ترکیب داخلی پلیمر:

دستکاری در ترکیب داخلی پلیمر می تواند به شیوه های ذیل صورت پذیرد: الف) اضافه کردن بازدارنده شعله به پلیمر بصورت افزودنی^۱ (معمولاً کمتر از ۲۰٪ نسبت به رزین) یا پرکننده^۲ (بیشتر از ۲۰٪ نسبت به رزین): مانند اضافه کردن نانوس، هیدروکسیدهای فلزی یا دیگر بازدارنده های مرسوم به ترکیب پلیمر. اغلب با اضافه کردن بازدارنده ها بصورت افزودنی یا پرکننده به ترکیب پلیمر، خصوصیات مکانیکی نزول پیدا می کنند. با اینکه با بکارگیری اصلاح کننده های اثر^۳ می توان تا حدودی این امر را تقلیل داد؛ ولی در بسیاری از موارد این مشکل همچنان باقی می ماند. نقص دیگری که در این حالت ایجاد می شود افزایش چشمگیر گرانشی پلیمر بدلیل وجود جاذبه های زیاد واندر والس بین نانوذرات اضافه شده و پلیمر می باشد. این امر باعث اختلال در فرآیند عمل آوری و قالب گیری پلیمر می شود [۹، ۱۸]. ب) وارد کردن

¹ Additive

² Filler

³ Impact modifier

بازدارنده شعله به ساختار پلیمر از طریق کوپلیمریزاسیون پیوندی^۱ مانند کوپلیمریزاسیون پیوندی ۱۰ و ۹ دی‌هیدرو و ۹-
اکسا -۱۰- فسفانترن -۱۰- اکسید به رزین اپوکسی که توسط یانگ و همکارانش صورت پذیرفت [۱۹]؛ ج) بازدارندگی شعله از طریق تشکیل کامپوزیت: در کامپوزیت‌ها بازدارندگی شعله از طریق تقویت‌کننده و یا ماتریس پلیمر اعمال می‌شود. اگر تقویت‌کننده خود خاصیت بازدارندگی از شعله به کامپوزیت بدهد، علاوه بر اینکه خواص مکانیکی پلیمر بدلیل تشکیل کامپوزیت بهبود پیدا می‌کند، بلکه پلیمر در برابر شعله نیز مقاوم خواهد بود که یک مزیت محسوب می‌شود. استفاده از الیاف طبیعی مانند گیاه کتان بعنوان عامل تقویت‌کننده در تهیه کامپوزیت‌ها بدلیل زیست‌تخریب‌پذیری در حال گسترش است. ولی همانطور که قبلاً نیز گفته شد، این الیاف به سرعت قابل‌احتراق می‌باشند. این الیاف با استفاده از روش‌هایی چون پخت پد خشک^۲، پخت افشانه‌ای^۳ و خیساندن - خشکاندن^۴، پالایش سطحی شده و خاصیت بازدارندگی شعله پیدا می‌کنند [۲۰، ۲۱]. مقاوم کردن پلیمر در برابر شعله از طریق ماتریس پلیمر نیز به یکی از شیوه‌های «الف» و یا «ب» که پیش‌تر به آن پرداخته شد، صورت می‌پذیرد. د) استفاده از سیستم‌های گرماتورمی که نحوه عمل آن در قسمت قبل بیان شد.

پالایش سطحی و یا ایجاد لایه محافظ

راهبرد دیگری که برای مقاوم‌تر کردن مواد پلیمری در برابر شعله بکار می‌رود، پالایش سطحی پلیمر ساخته شده با ترکیبات بازدارنده شعله یا ایجاد لایه محافظ روی آن می‌باشد. نکته‌ای که در این مورد باید توجه قرار گیرد این است که استفاده از بازدارنده‌های شعله در سطح پلیمر یا منسوجات باید بگونه‌ای باشد که ماندگاری قابل‌قبولی داشته و براحتی از سطح جدا نشود. برای نیل به این مقصود باید بین سطح پلیمر و بازدارنده شعله، پیوند شیمیایی برقرار شود. استفاده از عوامل اتصال‌دهنده چندعاملی برای اتصال بازدارنده شعله به سطح و یا اتصال از طریق پلیمریزاسیون پیوندی از جمله این روش‌ها می‌باشد. برای نمونه هاشمی‌کیا و همکارش [۲۰] نانوذرات TiO_2 را با استفاده از عامل اتصال‌دهنده

¹Graft copolymerization

² Pad-dry-baking

³Spraying-baking

⁴Steeping-drying

سیتراتی، به سطح کتان / پلی استر اتصال دادند و با پالایش سطح با هیپوفسفریک اسید بعنوان بازدارنده شعله، مشاهده کردند که تولید لایه زغالی در حضور نانوذرات TiO_2 تا ۲۱٪ افزایش پیدا می کند.

سمیت ناشی از احتراق مواد پلیمری و بازدارنده های شعله

گازهایی که از احتراق مواد پلیمری و منسوجات متصاعد می شود، عموماً شامل گازهای کاملاً اکسید شده مانند CO_2 ، گازهای بطور جزئی اکسایش یافته مانند CO و آلدهیدها، هیدروکربن های آلیفاتیک و آروماتیک و سایر گازهای پایدار مانند HCl ، HBr و HCN می باشد. در بین این گازها، CO_2 ، CO و HCN حالت خفه کنندگی دارند و از این رو با کاهش میزان اکسیژن خون، بی هوشی و در نتیجه مرگ شخص حاضر در موقعیت آتش سوزی را در پی دارند. اثر این گازها با افزایش دُز، افزایش پیدا می کند. گازهای سوزش آور معدنی (مانند هالیدهای هیدروژن، اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد و فسفاتها) و آلی (مانند فنل، استایرن، فرمالدهید، آکروئین) نیز با آنکه بطور مستقیم باعث مرگ نمی شوند، ولی با ایجاد اختلال در خروج فرد از محدوده خطر، ممکن است به مرگ وی بیانجامند. سه عامل حرارت، دود و گازهای سمی، عوامل اصلی خطر در حوادث آتش سوزی می باشند. بنابراین توسعه بازدارنده های شعله ای که علاوه بر جلوگیری از تولید حرارت بیشتر، از آزاد شدن گازهای سمی و دود نیز ممانعت بعمل می آورند و یا آنها را به حداقل می رسانند، ضروری می باشد. این نوع بازدارنده های شعله به بازدارنده های شعله سبز معروف اند.

بازدارنده هایی که در فاز متراکم عمل می کنند، با ایجاد لایه ای محافظ از تجزیه بیشتر پلیمر جلوگیری می کنند. در اغلب موارد این امر هم باعث جلوگیری از احتراق می شود و هم میزان تولید گازهای سمی را کاهش می دهد. ولی در برخی از اینگونه بازدارنده ها (مانند گونه های فسفاتی)، گازهای سمی نیز آزاد می شود که مطلوب نمی باشد. در بازدارنده های شعله ای که در فاز گازی عمل می کنند، اگر گازهای متصاعد شده (برای مختل کردن فرآیند احتراق در فاز بخار) مانند بخار آب غیر سمی باشند، مشکل ساز نخواهند بود ولی گونه هایی مانند بازدارنده های هالوژندار، بدلیل آزاد کردن گازهای هالوژنه سمی، ممکن است میزان سمیت را نسبت به حالت بدون بازدارنده شعله، افزایش دهند [۴، ۷، ۹].

آزمون‌های سنجش بازدارندگی شعله

قابلیت اشتعال پلیمرها و منسوجات بر اساس پارامترهایی چون اشتعال‌پذیری^۱، سرعت گسترش شعله و میزان گرمای آزاد شده تعریف می‌شود. عمده آزمون‌هایی که برای سنجش میزان بازدارندگی شعله مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل:

- روش‌های حرارتی: آنالیز گرماوزنی (TGA)^۲، آنالیز گرمایی تفاضلی (DTA)^۳ و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)^۴ اطلاعات اولیه‌ای در ارتباط با مکانیسم پیرولیز و احتراق و نیز اثر بازدارنده‌های شعله بر مواد، بدست می‌دهند. برای نمونه، در روش TGA (که معمول‌تر می‌باشد) نمونه در معرض گستره دمایی مشخصی قرار می‌گیرد و نمودار تغییرات وزن نمونه بر حسب افزایش دما رسم می‌شود. دمای پیرولیز و حتی نوع ترکیبات آزاد شده را می‌توان از روی این نمودار بدست آورد [۵، ۱۶، ۱۷]. بعنوان نمونه، شکل ۲ نمودار TGA مربوط به نانوذرات $Cu_3V_2O_7 \cdot nH_2O$ را نشان می‌دهد. مشخص است که از حدود دمای $400^\circ C$ ، نانوذرات واناداتی طی فرآیندی گرماگیر حدود ۱۰ درصد از وزن خود را از دست می‌دهند. این بدین معنی است که با بکار بردن این نانومواد در ساختار کامپوزیت، این نانوذرات با جذب گرما علاوه بر این که دمای شعله را پایین می‌آورند، با آزاد کردن آب نیز باعث رقیق شدن گازهای احتراق شده و در نتیجه میزان احتراق و گرمای آزاد شده کاهش پیدا می‌کند [۱۶].

شکل ۲. نمودار TGA مربوط به نانوذرات $Cu_3V_2O_7 \cdot nH_2O$ [۱۶]

- اندازه‌گیری سرعت گسترش شعله: نمونه موردنظر در معرض منبع شعله قرار می‌گیرد و اشتعال‌پذیری، گسترش شعله، خاموش شدن شعله و گرمای لازم برای ادامه احتراق مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرد [۹]. آزمون UL-94 یکی از این روش‌ها می‌باشد. در آزمون UL-94 نمونه با اندازه $130 \times 13 \times 1/6$ میلی‌متر مکعب بصورت عمودی دو بار (هر بار بمدت ۱۰ ثانیه) در معرض شعله چراغ بونزن قرار می‌گیرد. نتایج حاصل در یکی از دسته‌بندی‌های ذیل قرار می‌گیرند: V-0، در صورتی که شعله ایجاد شده بر روی نمونه (بعد از جدا کردن نمونه‌هاز

¹ Ignitability

² Thermo-gravimetric analysis

³ Differential thermal analysis

⁴ Differential scanning calorimetry

شعله چراغ بونزن) در کمتر از ۱۰ ثانیه خاموش شود. در این حالت نمونه می‌تواند بصورت قطره قطره ذوب شود ولی قطرات نباید شعله‌ور باشند. V-1، در این حالت شعله ایجاد شده در کمتر از ۳۰ ثانیه خاموش می‌شود. قطره قطره شدن پلیمر به شرطی که قطرات شعله‌ور نباشند، مجاز است. V-2، در این حالت نیز شعله ایجاد شده در کمتر از ۳۰ ثانیه خاموش می‌شود ولی قطره قطره شدن پلیمر با شعله‌ور شدن قطرات همراه است. اگر نمونه با سرعت کمتر از ۷۶ میلی‌متر در ثانیه (در حالت افقی) بسوزد و یا احتراق در کمتر از ۱۰۰ میلی‌متر متوقف شود، نمونه در دسته HB قرار می‌گیرد [۱۶، ۱۷، ۲۱].

■ آزمون شاخص حد اکسیژن (LOI)^۱ که شامل اندازه‌گیری حداقل مقدار اکسیژن مورد نیاز برای ادامه احتراق نمونه در اتمسفر اکسیژن - نیتروژن می‌باشد. نمونه‌هایی که به راحتی قابلیت اشتعال دارند، مقدار LOI کمتری از ۲۱٪ (درصد اکسیژن هوا) دارند. در حالیکه برای نمونه‌های مقاوم در برابر شعله، این مقدار بیشتر از ۲۱٪ می‌باشد [۹، ۵].

■ گرماسنجی مخروطی^۲: این روش یکی از معمول‌ترین و مهم‌ترین روش‌های بررسی رفتار احتراقی مواد می‌باشد. اساس این روش، اندازه‌گیری کاهش غلظت اکسیژن در مخلوط گازی در اتمسفری است که نمونه مورد بررسی در آن اتمسفر در معرض مقدار گرمای مشخصی قرار گرفته است. با استفاده از این روش می‌توان سرعت آزاد شدن گرما، گرمای موثر احتراق^۳، کل گرمای آزاد شده، سطح ویژه خاموشی^۴، مدت زمان تداوم شعله و نیز تشکیل CO₂ و CO را در مقیاس نیمه‌صنعتی اندازه‌گیری کرد [۵، ۹، ۱۷]. شکل ۳ الف) و ۳ ب) به ترتیب کل گرمای آزاد شده و سرعت آزاد شدن گرما را برای رزین اپوکسی (ER)، کامپوزیت رزین اپوکسی با گرافن (EP/GNS)، کامپوزیت رزین اپوکسی با بازدارنده شعله فسفات‌ی (EP/DOPO) و کامپوزیت رزین اپوکسی - گرافن - فسفات‌ی (EP/GNS/DOPO) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳ الف، میزان کل گرمای آزاد شده برای ER، EP/GNS، EP/DOPO و EP/GNS/DOPO به ترتیب ۷۲/۵، ۶۶/۶، ۵۳/۱ و ۴۸/۱ مگاژول بر

¹ Limiting oxygen index

² Cone calorimetry

³ Effective heat of combustion

⁴ Specific extinction area

مترمربع می‌باشد. استفاده از گرافن یا ترکیبات بازدارنده فسفاتی در ساختار رزین اپوکسی با ایجاد لایه محافظت و جلوگیری از تماس حرارت با سطح پلیمر و نیز کاهش انتشار گازهای احتراق، کاهش کل گرمای آزاد شده را به دنبال دارند. استفاده همزمان از گرافن و بازدارنده فسفاتی باعث ایجاد لایه زغالی محافظ مستحکم‌تری شده و از اینرو میزان کل گرمای آزاد شده بطور قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند. این تفصیل در مورد شکل ۳ ب نیز صادق است. به همین خاطر است که پیک سرعت آزاد شدن گرما (PHRR)^۱ برای ER برابر 1194 kW/m^2 است در حالیکه این عدد در مورد EP/GNS/DOPO به حدود 400 kW/m^2 کاهش پیدا می‌کند [۱۴].

شکل ۳ الف) کل گرمای آزاد شده، ب) سرعت آزاد شدن گرما از ER، EP/GNS، EP/DOPO و

[۱۴]EP/GNS/DOPO

■ اندازه‌گیری سمیت: اغلب روش‌های آنالیز دود، کل مقدار گازهای تولید شده را مشخص می‌کنند. بکارگیری گرماسنج مخروطی با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (Cone-FTIR)، آنالیز گرماورزی کوپل شده با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (TGA- FTIR) یا استفاده از روش‌های کروماتوگرافی می‌تواند روش کارآمدی برای اندازه‌گیری پیوسته انواع ترکیبات گازی متصاعد شده باشد [۹]. شکل ۴ طیف FTIR حاصل از گازهای متصاعد شده از نمونه پلی اورتان ترموپلاستیک (TPU) و نانو کامپوزیت پلی اورتان ترموپلاستیک با ۲٪ وزنی از گرافن - اکسید کبالت (TPU- 2%Co₂O₃-GNS) را در دمایی که بیشترین کاهش وزن (مطابق TGA) صورت می‌پذیرد را نشان می‌دهد. مشخص است که گازهای آزاد شده در حالت کامپوزیت شده بطور قابل توجهی کاهش پیدا کرده است. لذا میزان قرارگیری در معرض گازهای سمی ناشی از احتراق در حالت نانو کامپوزیتی کمتر بوده و از اینرو خطرات ناشی از آن نیز کمتر خواهد بود [۲۲].

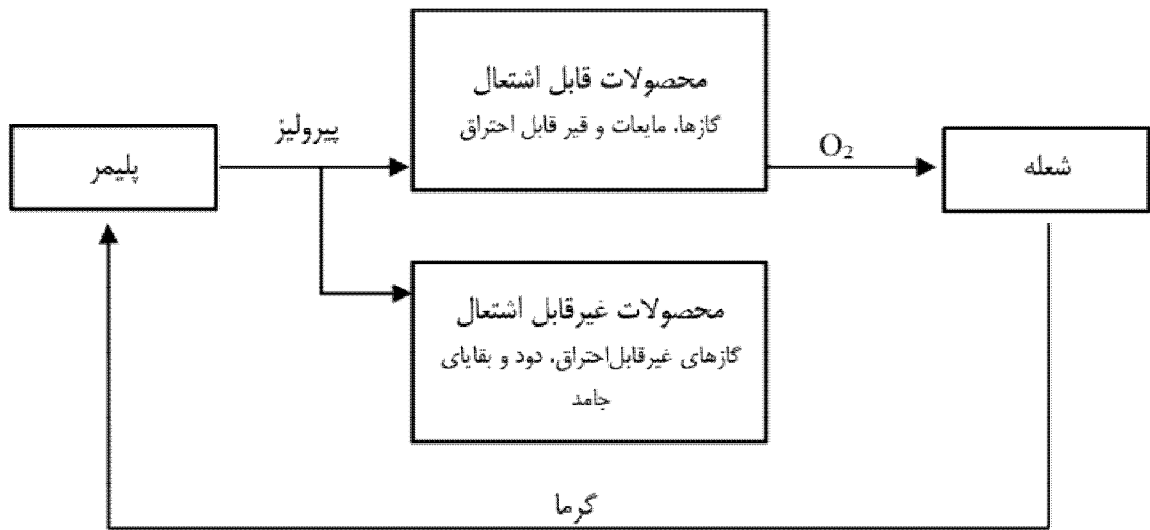
شکل ۴. طیف FTIR حاصل پیرولیز TPU و TPU- 2%Co₂O₃-GNS [۲۲]

نتیجه‌گیری

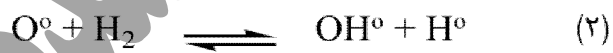
¹ Peak heat release rate

در این مقاله بصورت خلاصه به فرآیند احتراق پلیمرها و منسوجات پلیمری و سمیت ناشی از آن، مکانیسم عمل و چگونگی بکارگیری بازدارنده‌های شعله، پیشرفت‌های اخیر در نانساختارهای بازدارنده شعله و نیز آزمون‌های سنجش بازدارندگی شعله پرداخته شد. مزیت‌استفاده از بازدارنده‌های شعله بصورت نانساختار این است که میزان مصرف بازدارنده شعله کاهش می‌یابد و بدین ترتیب کاهش خواص مکانیکی پلیمر و نیز افزایش چشمگیر گرانشی پلیمر که فرآیند عمل‌آوری را دچار اختلال می‌کند، تعدیل می‌شوند. نکته‌ای که در مورد بازدارندگی شعله بحالت افزودنی یا پرکننده موردتوجه قرار گیرد، توزیع یکنواخت بازدارنده شعله در سراسر ترکیب پلیمری و اجتناب از تجمع ذرات بازدارنده می‌باشد؛ امری که با قابلیت امتزاج پلیمر و بازدارنده در ارتباط می‌باشد. در مورد کامپوزیت‌های پلیمری، بنظر می‌رسد جهت افزایش بازدارندگی از شعله باید بیشتر رویتقویت‌کننده و یا اصلاح‌زنچیر پلیمری متمرکز شد. بهبود بازدارندگی شعله از طریق افزودن بازدارنده‌ها به ماتریس پلیمری، بدلیل مشکلات ذکرشده در بالا صرفاً می‌تواند بعنوان عامل کمکی بکار گرفته شود. در رابطه با راهبرد بازدارندگی از شعله از طریق پالایش سطحی که بویژه در مورد منسوجات مورد توجه می‌باشد، ماندگاری، مقاومت در برابر شستشو و فرآورش آسان بازدارنده‌ها بر روی سطح باید مدنظر قرار گیرد. در پایان، نکته‌ای که در خصوص بازدارندگی از شعله بسیار حائز اهمیت می‌باشد و نقش کلیدی در استفاده یا عدم استفاده گسترده از بازدارنده شعله دارد، ایمنی و تاثیر بازدارنده‌های شعله بر سلامت انسانی‌باشد؛ بر این اساس واضح است که بازدارنده‌های شعله «سبز» ارجح‌تر می‌باشند؛ به همین جهت است که بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار در بسیاری از کشورهای پیشرفته ممنوع شده‌اند. حتی بازدارنده‌های فسفاتی نیز که در حال حاضر بصورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند، بدلیل انتشار گازهای سمی ناشی از تجزیه آنها در حین آتش‌سوزی و حتی در حالت شرایط عادی، نگرانی‌هایی را ایجاد کرده‌اند. از اینرو تلاش برای دستیابی به بازدارنده‌های شعله کارآمد که حداقل میزان خطر را برای انسان و محیط زیست دارند، باید در دستور کار قرار گیرد. بنظر می‌رسد ساختارهای گرافنی اصلاح‌شده که تحقیقات بسیاری بر روی آنها در حال انجام است، با تولید انبوه گرافن بتوانند این نیازها را پاسخ دهند.

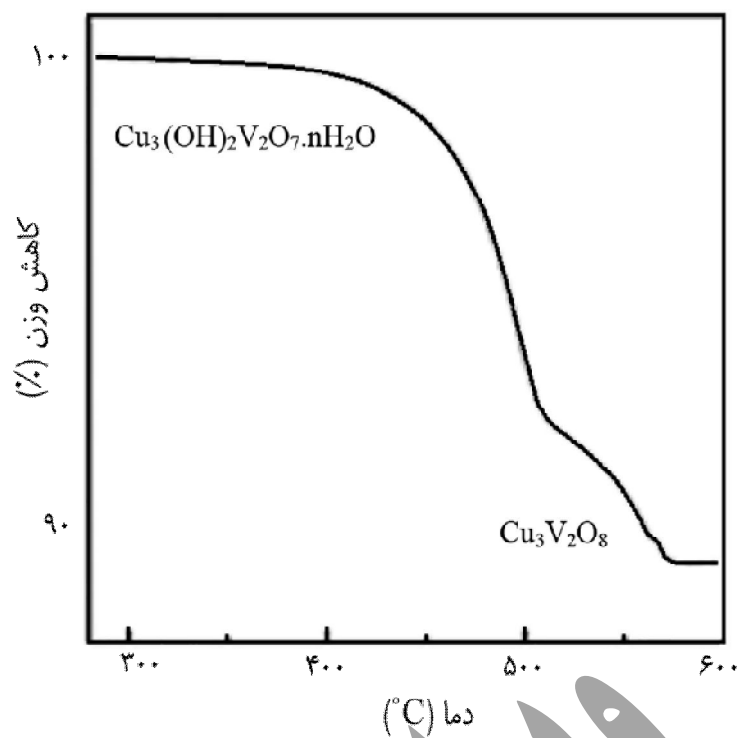
1. Oprisan G., Taranu N., Munteanu V., and Entuc I., Application of Modern Polymeric Composite Materials in Industrial Construction, *Bull. Polytech. Ins.*, **56**, 121-131, 2010.
2. Bar M., Alagirusamy R., and Das A., Flame Retardant Polymer Composites. *Fibers Polym.*, **16** 705-717, 2015.
3. Kiliaris P. and Papaspyrides C., Polymer/Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: an Overview of Flame Retardancy, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 902-958, 2010.
4. *Polymer Green Flame Retardants*, Papaspyrides C.D. and Kiliaris P., Elsevier, Netherlands, 3-6, 2014
5. *Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications*, Weil E.D., and Levchik S.V., Hanser publications, Germany, 303-333, 2015.
6. Weil E.D. and Choudhary V., Flame-Retarding Plastics and Elastomers with Melamine, *J. Fire Sci.*, **13**, 104-126, 1995.
7. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Wilkie C.A., and Morgan A.B., CRC press, USA, 239-241, 2009.
8. Shariatnia Z., Javeri N., and Shekarriz S., Flame Retardant Cotton Fibers Produced Using Novel Synthesized Halogen-Free Phosphoramidate Nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, **118**, 183-198, 2015.
9. *Fire Retardant Materials*, Horrocks A.R., and Price D., Woodhead Publishing, England, 1-51, 2001.
10. Han, Y., Wang T., Gao X., Li T. and Zhang O., Preparation of Thermally Reduced Graphene Oxide and the Influence of its Reduction Temperature on the Thermal, Mechanical, Flame Retardant Performances of PS Nanocomposites, *Compos. Part A-Appl. S.*, **84**, 336-343, 2016.
11. Guo W., Yu B., Yuan Y., Song L., and Hu Y., In Situ Preparation of Reduced Graphene Oxide/DOPO-Based Phosphonamidate Hybrids Towards High-Performance Epoxy Nanocomposites, *Composites Part B*, **123**, 154-164, 2017.
12. Yuan B., Hu Y., Chen X., Shi Y., Niu Y., Zhang Y., He S., and Dai H., Dual Modification of Graphene by Polymeric Flame Retardant and Ni(OH)₂ Nanosheets for Improving Flame Retardancy of Polypropylene, *Composites Part A*, **100**, 106-117, 2017.
13. Luo J., Yang S., Lei L., Zhao J., and Tong Z., Toughening, Synergistic Fire Retardation and Water Resistance of Polydimethylsiloxane Grafted Graphene Oxide to Epoxy Nanocomposites with Trace Phosphorus, *Compos. Part A-Appl. S.*, **100**, 275-284, 2017.
14. Liu S., Fang Z., Yan H., Chevali V.S., and Wang H., Synergistic Flame Retardancy Effect of Graphene Nanosheets and Traditional Retardants on Epoxy Resin, *Compos. Part A-Appl. S.* **89**, 26-32, 2016.
15. Jiao C. and Chen X., Synergistic Effects of Titanium Dioxide with Layered Double Hydroxides in EVA/LDH Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 2166-2170, 2011.
16. Ghiyasiyan-Arani M., Masjedi-Arani M., Ghanbari D., Bagheri S., and Salavati-Niasari M., Novel Chemical Synthesis and Characterization of Copper Pyrovanadate Nanoparticles and its Influence on the Flame Retardancy of Polymeric Nanocomposites, *Sci. Rep.*, **6**, 1-9, 2016.
17. Norouzi M., Zare Y., and Kiany P., Nanoparticles as Effective Flame Retardants for Natural and Synthetic Textile Polymers: Application, Mechanism, and Optimization, *Polym. Rev.*, **55**, 531-560, 2015
18. Zhang C., Liang Z., Wang B., and Wu Q., Fire and Smoke Retardant Composite Materials, USPat.13,089,013, 2013.
19. Yang S., Wang J., Huo S., Wang M., and Wang J., Preparation and Flame Retardancy of a Compounded Epoxy Resin System Composed of Phosphorus/Nitrogen-Containing Active Compounds, *Polym. Degrad. Stabil.*, **121**, 398-406, 2015.
20. Hashemikia S. and Montazer M., Sodium Hypophosphite and Nano TiO₂ Inorganic Catalysts along with Citric Acid on Textile Producing Multi-Functional Properties, *Appl. Catal. A*, **417**, 200-208, 2012.
21. Ghanbari D. and Salavati-Niasari M., Synthesis of Urchin-Like Cds-Fe₃O₄ Nanocomposite and its Application in Flame Retardancy of Magnetic Cellulose Acetate, *JIEC*, **24**, 284-292, 2015.
22. Zhou K., Gui Z., Hu Z., Jiang S., and Tang G., The Influence of Cobalt Oxide-Graphene Hybrids on Thermal Degradation, Fire Hazards and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Composites, *Compos. Part A-Appl. S.*, **88**, 10-18, 2016.



شکل ۱. چرخه سوختن پلیمر [۴]

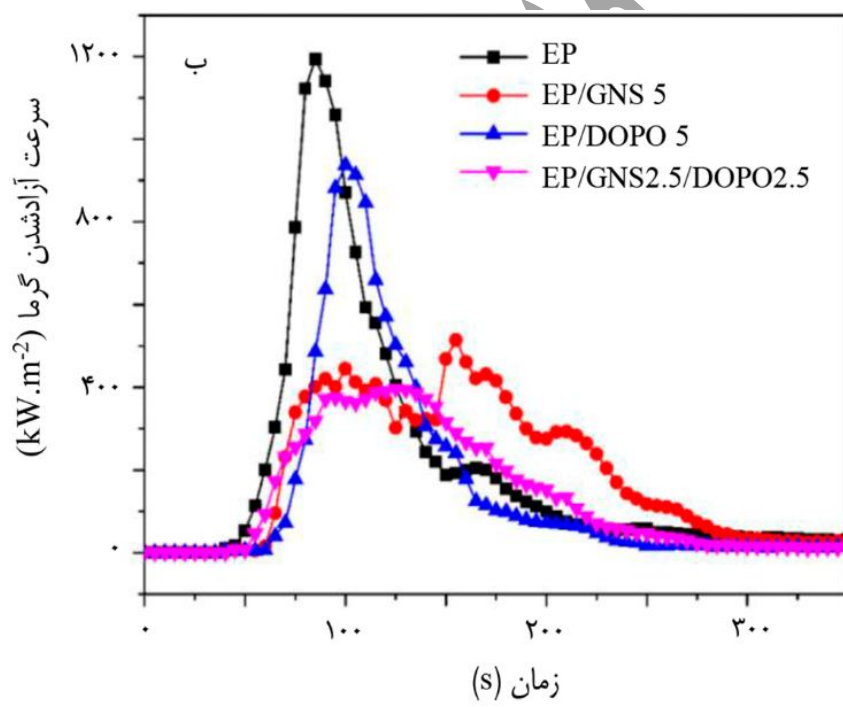
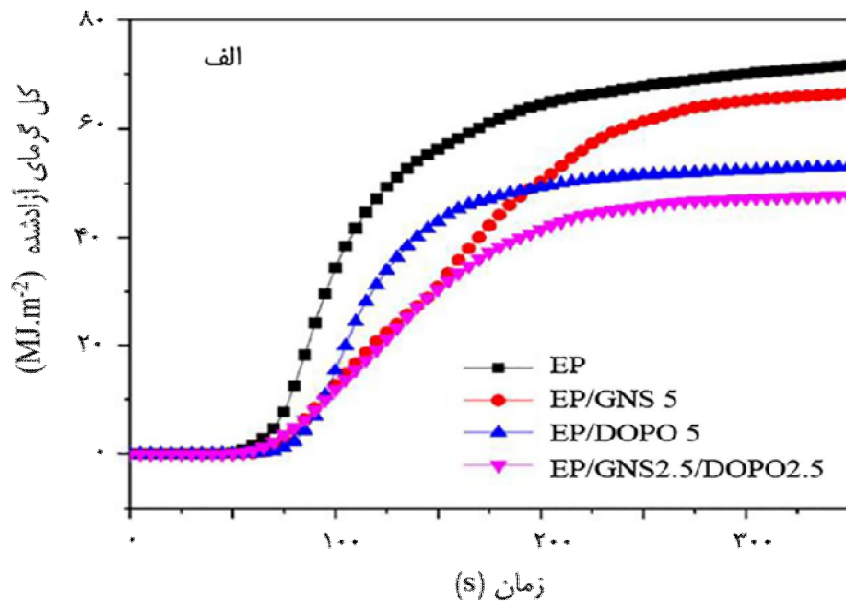


طرح ۱. نقش رادیکال هیدروکسیل در گسترش شعله [۹]



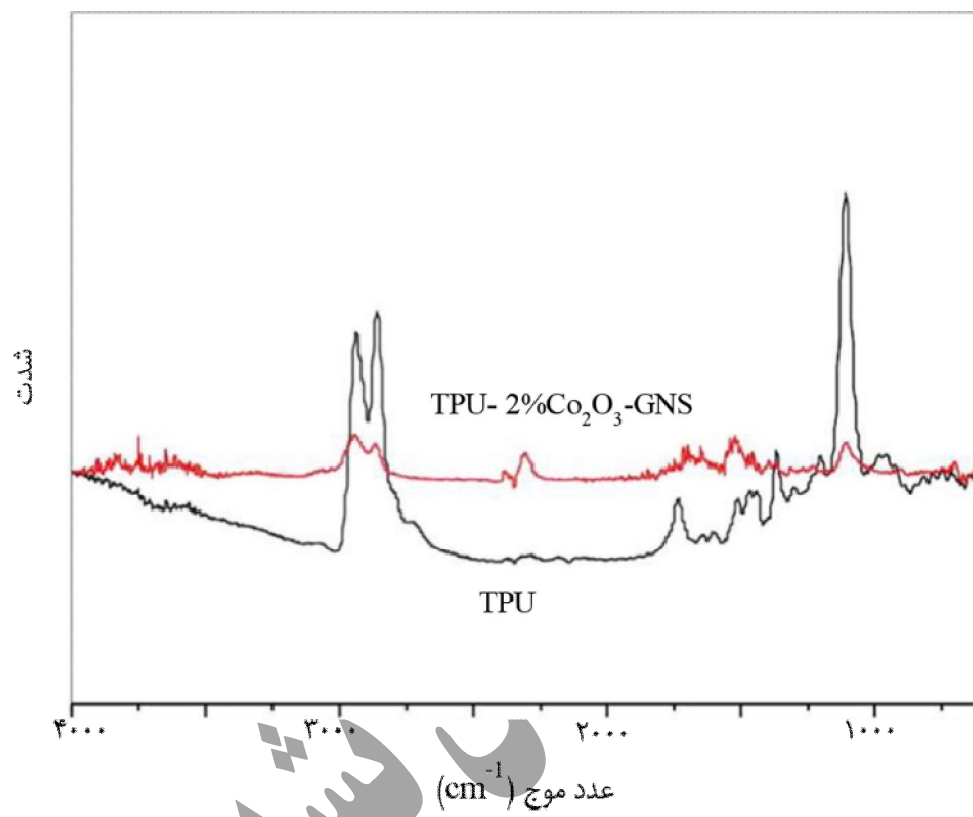
شکل ۲. نمودار TGA مربوط به نانوذرات $[\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ [۱۶]

ایران پتروشیمی



شکل ۳. الف) کل گرمای آزادشده، ب) سرعت آزادشدن گرما

از EP/GNS/DOPO و EP/DOPO، EP/GNS، ER [۱۴]



شکل ۴. طیف FTIR حاصل پیرولیز TPU و TPU-2%Co₂O₃-GNS [۲۲]