

Flame Retardancy in Polymeric Materials: A Short Overview

Taher Rahimi Aghdam and Zahra Shariatinia*

Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413,
Tehran, Iran

Received: 17 February 2017, Accepted: 6 September 2017

Abstract

Metals have been replaced by polymers in many applications due to the favorable mechanical and chemical properties of polymers. But flammability and combustibility of polymeric materials are their major shortcoming that limiting their applications. Beside these concerns, toxic gases produced during combustion of polymeric materials increase the fire hazards. To overcome these problems, 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. 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 in an exothermic reaction. Thus, $\bullet\text{OH}$ prevention would result in avoiding fire spreading. Halogenated flame retardants produce halogen radicals or volatile phosphate retardants releasing $\bullet\text{HPO}$, $\bullet\text{PO}$ or $\bullet\text{PO}_2$ radicals, which can inhibit $\bullet\text{OH}$ radical formation. For reducing flammability of the 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 on fundamentals of polymeric materials combustion, modes of action of flame retardants in both vapor and condensed phase including: heat sink, barrier layer, intumescent effect, prevention of flame propagation, as well as, recent developments in nanostructure flame retardants. We also highlight the applications of flame retardants 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,
nanostructure,
combustion,
polymeric material,
composite

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

بسپارش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال هفتم، شماره ۴

صفحه ۳۸-۴۷، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

مروری کوتاه بر بازدارندگی شعله در مواد پلیمری

طاهر رحیمی اقدم، زهرا شریعتی نیا*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه شیمی، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۱۵

پلیمرها به دلیل خواص مکانیکی و شیمیایی مطلوب، در بسیاری از کاربردها جایگزین فلزات شده‌اند. ولی اشتعال‌پذیری و احتراق آن‌ها، استفاده از این مواد را محدود ساخته است. افزون بر این، گازهای سمی حاصل از احتراق مواد پلیمری نیز خطرهای ناشی از آتش را افزایش داده است. برای غلبه بر این مشکل، تلاش‌های بسیاری برای بهبود بازدارندگی شعله مواد پلیمری انجام گرفته است. پیرولیز پلیمر در اثر گرما به تشکیل گونه‌های رادیکالی بسیار واکنش‌پذیر $\text{H}\cdot$ ، $\text{O}\cdot$ و $\text{OH}\cdot$ منجر می‌شود. دو گونه اول به‌طور عمده به رادیکال هیدروکسیل ($\text{OH}\cdot$) تبدیل می‌شوند و $\text{OH}\cdot$ با شرکت در واکنش گرمازا، گرمای لازم برای گسترش شعله را فراهم می‌کند. بنابراین، مهار $\text{OH}\cdot$ باعث ممانعت از پیش‌روی شعله می‌شود. بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار که هالوژن رادیکالی تولید می‌کنند یا بازدارنده‌های فسفاتی فرار که $\text{PO}\cdot$ ، $\text{HPO}\cdot$ یا $\text{PO}_2\cdot$ آزاد می‌کنند، باعث مهار $\text{OH}\cdot$ می‌شوند. برای کاهش اشتعال‌پذیری پلیمرها، می‌توان یا ساختار پلیمر را دست‌کاری کرده یا با پوشش‌دهی سطحی پلیمر و منسوجات، لایه سدگری روی آن‌ها ایجاد کرد. در این مقاله، فرایند احتراق مواد پلیمری، سازوکارهای عمل بازدارنده‌های شعله در فاز بخار و متراکم شامل چاه گرمایی، لایه سدگر، اثر گرماتورمی و جلوگیری از پیش‌روی شعله و نیز پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانو ساختارهای بازدارنده شعله به‌طور خلاصه بررسی می‌شوند. همچنین، نحوه به‌کارگیری بازدارنده‌های شعله در پلیمرها و کامپوزیت‌ها، سمیت ناشی از احتراق پلیمرها و بازدارنده‌های شعله و نیز آزمون‌های سنجش بازدارندگی شعله، که نمایانگر رفتار گرمایی بازدارنده‌های شعله است، بحث می‌شود.

چکیده



طاهر رحیمی اقدم



زهرا شریعتی نیا

واژگان کلیدی

بازدارندگی شعله،
نانوساختار،
احتراق،
مواد پلیمری،
کامپوزیت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

shariati@aut.ac.ir

مقدمه

(مانند جرقه یا شعله) در دمای کم (نقطه اشتعال) شعله‌ور شود. اگر گرمای آزاد شده از سوختن پلیمر به اندازه‌ای باشد که به‌طور پیوسته پیرولیز پلیمر ادامه یابد، غلظت لازم از گازهای اشتعال‌پذیر تامین شده و شعله ادامه پیدا می‌کند. سه عامل سوخت (گازهای اشتعال‌پذیر آزاد شده از پیرولیز)، گرما (در اثر گرمای ناشی از منبع خارجی یا گرمای آزاد شده از اکسایش سوخت) و اکسیژن (موجود در هوا) برای احتراق پلیمر ضروری هستند (شکل ۱). بازدارندگی شعله با جلوگیری از تکرار این چرخه یا ایجاد اختلال در آن قابل دستیابی است [۳،۴].

نحوه عمل بازدارنده‌های شعله

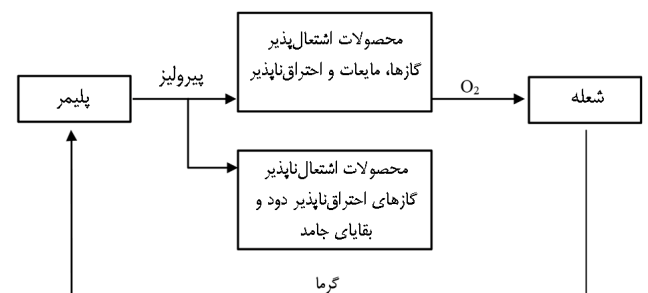
بازدارنده‌های شعله به یکی از حالت‌های فیزیکی، شیمیایی یا مخلوطی از هر دو عمل می‌کنند. در حالت فیزیکی بازدارنده شعله از راه چاه گرمایی، رقیق کردن سوخت یا ایجاد لایه مقاوم عمل می‌کند. در حالی که در حالت شیمیایی با تغییر یا تاثیر بر مسیر تجزیه پلیمر یا پیش‌روی شعله، فرایند احتراق مختل می‌شود. بازدارندگی شعله ممکن است در فاز متراکم (فاز جامد یا مذاب در سطح پلیمر) یا در فاز گازی (بخار) انجام گیرد [۵]. سازوکار مولکولی نحوه عمل بازدارنده‌های شعله بسیار پیچیده است، به‌طوری که درک روشنی از آن وجود ندارد. بنابراین، در ادامه به‌طور خلاصه به کلیات نحوه عمل این موارد پرداخته می‌شود.

چاه گرمایی (اثر ظرفیت گرمایی و فرایندهای گرماگیر)

در این حالت، افزودنی یا پرکننده به‌کار رفته در ترکیب پلیمر با دریافت مقدار درخور توجهی از گرمایی که پلیمر در معرض آن قرار دارد، به‌طور گرماگیر تجزیه شده و در نتیجه مانع از صرف این مقدار گرما برای احتراق پلیمر می‌شود. بنابراین، ترکیبات مزبور به‌عنوان چاه گرمایی عمل می‌کنند. آلومینیم هیدروکسید (آلومینیم تری‌هیدرات، ATH)، که در دمای 200°C آب آزاد می‌کند، منیزیم هیدروکسید (منیزیم دی‌هیدروکسید، MDH)، که در دمای 300°C آب آزاد می‌کند، ترکیبات کربناتی مانند کلسیم کربنات (که گاز کربن دی‌اکسید آزاد می‌کند)، بورات روی آبدار ($x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) و خاک رس ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) از جمله ترکیباتی هستند که به‌روش چاه گرمایی عمل می‌کنند. همان‌طور که اشاره شد، این ترکیبات افزون بر اثر چاه گرمایی، گازهای اشتعال‌ناپذیر نیز آزاد می‌کنند که به مختل شدن بیشتر فرایند احتراق کمک می‌کند. به‌عنوان نمونه آب آزاد شده در فاز گازی باعث کاهش گرمای تابشی شعله می‌شود، گازهای اشتعال‌ناپذیر را رقیق‌تر کرده و باقی‌مانده بدون آب

در سال‌های اخیر، استفاده از پلیمرها و کامپوزیت‌های پلیمری در خودروها، هواپیماها، کشتی‌ها، ساخت‌وسازهای شهری، منسوجات، بسته‌بندی و بسیاری از زمینه‌های دیگر به‌طور نمایی افزایش داشته است. دلیل آن را می‌توان در وزن کم، خواص مکانیکی و شیمیایی مطلوب و نیز مقاومت در برابر خوردگی پلیمرها جست‌وجو کرد [۱]. ولی از آنجا که بخش عمده ساختار پلیمرها را هیدروکربن‌ها تشکیل می‌دهند، اغلب پلیمرها زمانی که در معرض آتش قرار می‌گیرند، به‌سرعت می‌سوزند. حین انجام این فرایند، گرما، شعله، دود و گازهای مختلف آزاد می‌شود که می‌توانند بسیار خطرآفرین باشند. طبق آمار سال ۲۰۱۴، سالانه به‌طور متوسط ۴۰۰۰ نفر در آمریکا و ۵۰۰۰ نفر در اروپا در اثر حوادث آتش‌سوزی جان خود را از دست می‌دهند. ۳/۰ درصد از کل محصولات کشاورزی دنیا نیز سالانه در اثر حوادث ناشی از آتش از بین می‌روند [۲]. به همین خاطر، قوانینی برای افزایش ایمنی و سلامت ناشی از این حوادث توسط اتحادیه اروپا، آمریکا و بسیاری از کشورهای پیشرفته وضع شده است. از سوی دیگر، تلاش‌ها و پژوهش‌های بسیاری برای جایگزینی پلیمرهای زیست‌تخریب‌ناپذیر با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر طبیعی در جریان است و از آنجا که این پلیمرها نیز اشتعال‌پذیری زیادی دارند [۲]، توسعه بازدارنده‌های شعله بسیار حائز اهمیت است.

زمانی که ماده پلیمری در معرض منبع گرما قرار می‌گیرد، دمای سطح آن افزایش پیدا می‌کند تا اینکه به‌تدریج به دمای پیرولیز (T_p) می‌رسد. در این دما، پلیمر پیرولیز شده و گازهای اشتعال‌پذیر و اشتعال‌ناپذیر، محصولات مایع و مقداری جامد زغالی تشکیل می‌شود [۲]. در اثر اختلاط گازهای اشتعال‌پذیر با اکسیژن یا هوای محیط، مخلوط گازی اشتعال‌پذیر تشکیل می‌شود. این مخلوط گازی می‌تواند در اثر افزایش بیشتر دما و رسیدن به دمای احتراق (T_c) و در نتیجه تامین انرژی فعال‌سازی انجام واکنش احتراق، به‌طور انفجاری آتش بگیرد یا در مجاورت منبع خارجی



شکل ۱- چرخه سوختن پلیمر [۴].

نیز به‌عنوان لایه مقاوم در برابر گرما و اکسیژن عمل می‌کند [۵].

چاه گرمایی در فاز بخار

ظرفیت گرمایی گازهای آزادشده از بازدارنده‌های شعله می‌تواند نقش مهمی در جلوگیری از گسترش شعله داشته باشد. ولی این موضوع در پژوهش‌ها، بسیار کم مورد توجه قرار گرفته است. به‌عنوان نمونه، اثر ظرفیت گرمایی هیدروژن کلرید آزادشده از بازدارنده‌های شعله کلردار بسیار حائز اهمیت است و کم‌شدن دمای شعله را به‌دنبال دارد. این اثر برای هیدروژن برمید کمتر است. اثر رقیق‌کنندگی گازهای اشتعال‌پذیر نیز در هر دو مورد مشاهده شده است. افزون بر این، گازهای بی‌اثر آزادشده باعث بیرون‌راندن گازهای اشتعال‌پذیر از محدوده شعله نیز می‌شوند [۵]. نمونه دیگر، ملامین است که در اثر گرما سیانامید آزاد می‌کند. این ترکیب در فاز بخار به‌طور گرماگیر به گازهای نیتروژن‌دار با اشتعال‌پذیری بسیار کم تبدیل می‌شود [۶].

اثر لایه سدگر

این اثر هم در فاز گازی و هم در فاز متراکم (روی پلیمر) عمل می‌کند. آزادشدن گازهای اشتعال‌ناپذیر در اثر تجزیه گرماگیر بازدارنده‌های شعله باعث می‌شود، لایه‌ای از این گازها سطح پلیمر را بپوشاند و مقدار تماس و واکنش اکسیژن را با سطح پلیمر به حداقل برساند. بدین ترتیب، فرایند احتراق مختل می‌شود. این فرایند ممانعت فیزیکی است. از سوی دیگر، در فاز متراکم این اثر به شیوه شیمیایی باعث ممانعت از پیش‌روی آتش می‌شود. بدین صورت که در اثر قرارگیری پلیمر در معرض شعله، لایه سدگری از زغال روی سطح پلیمر تشکیل می‌شود و با جلوگیری از رسیدن گرما و اکسیژن به سطح پلیمر و نیز کاهش مقدار گازهای اشتعال‌پذیر آزادشده، از احتراق بیشتر پلیمر جلوگیری می‌کند. افزون بر این، تشکیل لایه زغالی با آزادشدن آب یا کربن دی‌اکسید نیز همراه است که اثر بازدارندگی را بیشتر می‌کند. بدیهی است، هرچه مقدار چسبندگی لایه زغالی بیشتر و شکاف‌های موجود در آن کمتر باشد، اثر بازدارندگی آن بیشتر است. مشخص شده است، لایه زغالی تشکیل شده از کربن سیاه بی‌شکل، که کربن گرافیتی به‌طور تصادفی در آن پخش شده است، بیشترین اثر سدگری را دارد. چراکه لایه بی‌شکل در اثر گرما به‌شکل مذاب کشسان درآمده و کربن گرافیتی نیز به‌عنوان تقویت‌کننده (همانند کامپوزیت‌ها) عمل می‌کند [۵،۷]. بازدارنده‌های شعله فسفاتی با فراریت کم، بورات‌ها، سیلیکاتی‌ها و خاک رس، در کنار سایر شیوه‌های بازدارندگی شعله، با تشکیل لایه

زغالی سدگر نیز از گسترش شعله ممانعت به‌عمل می‌آورند [۵،۸]. یادآور می‌شود، بسیاری از پلیمرهای گرماسخت به‌دلیل شاخص اکسیژن حدی کم، به‌طور ذاتی قابلیت تولید لایه زغالی دارند. ولی پلیمرهای پرکاربردی مانند پلی‌استر، پلی‌امید و بسیاری از سایر پلیمرهای گرمانرم، در حالت خالص لایه زغالی سدگر تشکیل نمی‌دهند. با اضافه‌کردن افزودنی‌های بازدارنده شعله مناسب (که عمدتاً گونه‌های اسیدی آزاد می‌کنند)، می‌توان به تشکیل لایه زغالی در پلیمرهای گرمانرم کمک کرد. استفاده از انواعی که HCl آزاد می‌کنند، مناسب نیست، چراکه HCl بسیار فرار است. استفاده از ترکیباتی مانند آمونیوم سولفات که در اثر گرما سولفوریک اسید آزاد می‌کنند، برای پلیمرهایی مانند سلولوز مناسب است که در دمای کم می‌سوزد. ولی برای پلیمرهایی که احتراق آن‌ها در دمای زیاد اتفاق می‌افتد، خروج سولفوریک اسید باعث کاهش اثر بازدارندگی می‌شود. مناسب‌ترین گزینه برای کاتالیزگری تشکیل لایه زغالی در پلیمرهای دارای اکسیژن یا نیتروژن، فسفریک اسیدها یا پلی‌فسفریک اسیدها هستند که غیرفرارند. از آنجا که اضافه‌کردن بازدارنده‌های فسفاتی به ترکیب پلیمر به حالت اسیدی مناسب نیست، بنابراین نمک یا استر آن (که در اثر گرما تجزیه می‌شود) به‌کار گرفته می‌شود [۵،۸].

اثر گرماتورمی

اثر گرماتورمی (intumescent) چند دهه است که به‌عنوان روش کارآمدی برای بازدارندگی آتش شناخته شده است. ولی استفاده تجاری از آن به‌دلیل گرانی افزودنی‌ها و نیز خاصیت آب‌دوستی آن‌ها، محدود است. در این روش از ماده تشکیل‌دهنده لایه زغالی (به‌طور عمده پلی‌آل‌ها مانند پنتا‌تریتیتول)، کاتالیزگر تشکیل‌دهنده لایه زغالی مانند آمونیوم پلی‌فسفات و عامل پف‌زا (مانند ملامین) برای انبساط پلیمر مذاب، استفاده می‌شود [۵]. در اثر گرما پلی‌فسفریک اسید آزاد می‌شود که طی واکنش تراکمی با پلی‌آل، لایه زغالی تشکیل می‌دهد. در این میان، پلی‌فسفریک اسید با ملامین واکنش داده و ملامین پلی‌فسفات ایجاد می‌شود. ملامین پلی‌فسفات طی فرایند گرماگیر، ملامین یا سایر ترکیبات گازی آزاد می‌کند و باعث انبساط لایه زغالی و در نتیجه سدگری در برابر شعله می‌شود [۹].

جلوگیری از پیش‌روی شعله

پیرولیز پلیمر در اثر گرما به تشکیل رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر $H\cdot$ ، $O\cdot$ و $OH\cdot$ منجر می‌شود. دو رادیکال اول نیز طبق



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

واکنش‌های ۱ و ۲ در طرح ۱، به‌طور عمده به رادیکال هیدروکسیل (OH°) تبدیل می‌شوند. OH° با شرکت در واکنش گرمای ۳، گرمای لازم برای گسترش شعله را فراهم می‌کند. بنابر این، مهار OH° باعث ممانعت از پیش‌روی شعله می‌شود [۹].

استفاده از بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار (کلر یا برم) که هالوژن رادیکالی تولید می‌کنند یا بازدارنده‌های فسفاتی فرار که HPO° ، PO° یا PO_2° آزاد می‌کنند، باعث مهار OH° می‌شود [۵،۹]. با این حال، استفاده از این نوع بازدارنده‌های آتش به دلیل آزاد کردن گازهای سمی و مشکلات بسیار جدی که برای انسان ایجاد می‌کنند، بسیار محدود است [۹]. همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، بازدارنده شعله ممکن است از راه فازهای گازی یا متراکم یا مخلوطی از هر دو عمل کند. برای تشخیص این موضوع، احتراق را یک‌بار با وجود $\text{N}_2\text{-O}_2$ و یک‌بار دیگر با وجود $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ انجام می‌دهند. اگر تغییر محسوسی در بازدارندگی شعله مشاهده نشود، می‌توان نتیجه گرفت که بازدارندگی شعله از راه فاز متراکم انجام می‌گیرد [۵].

پیشرفت‌های اخیر نانو ساختارهای بازدارنده شعله

حسامی و همکاران [۱۰] در مقاله خود، بازدارنده‌های شعله نانو خاک رس، نانولوله‌های کربنی، کاغذ باکی، نانوالیاف کربنی، پلی‌سیلوکسان‌ها و نیز بازدارنده‌های شعله مرسوم مانند نانو مواد کربناتی، هیدروکسیلی و سیلیکاتی را به تفصیل بحث کرده‌اند. در این قسمت، مهم‌ترین پیشرفت‌های حاصل در باره نانو ساختارهای بازدارنده شعله بیان می‌شود.

ساختارهای گرافنی

گرافن نانو ساختار یک‌بعدی است که از کنار هم قرار گرفتن ساختارهای شش‌گوشه کربن به ضخامت یک اتم تشکیل شده است. از عمده روش‌های تهیه گرافن روش‌های مبتنی بر روش هامرز است. استفاده از گرافن خام به‌عنوان بازدارنده شعله دارای محدودیت است، چرا که اولاً گرافن به تنهایی خاصیت بازدارندگی شعله زیادی ندارد. ثانیاً به دلیل وجود برهم‌کنش‌های واندروالس و $\pi\text{-}\pi$ صفحات گرافن تمایل به تجمع دارند. در این صورت، بازدهی

بازدارندگی شعله کاهش می‌یابد. افزون بر این، از مهم‌ترین دلایل استفاده از بازدارنده‌های شعله، کاهش سمیت ناشی از احتراق (گازهای متصاعد شده) در کنار کاهش اشتعال‌پذیری پلیمر است. از این‌رو، عامل‌دار کردن گرافن یا نشان دادن سایر بازدارنده‌های شعله روی گرافن برای رفع این محدودیت‌ها مؤثر است [۱۱].

بیشترین مطالعات در سال‌های اخیر در باره بازدارندگی شعله گرافن انجام شده است که می‌توان آن‌ها را به سه دسته تقسیم‌بندی کرد:

- افزودن گرافن، به تنهایی یا به همراه بازدارنده‌های شعله مرسوم به ماتریس پلیمر و تهیه نانوکامپوزیت پلیمری [۱۲]،
 - اصلاح سطحی گرافن به منظور افزایش خاصیت بازدارندگی شعله و بهبود پخش آن در ماتریس پلیمر [۱۳] و
 - پیوند گرافن خام یا اصلاح‌شده به زنجیر پلیمر [۱۴].
- Wang و همکاران [۱۵] مقدار مقاومت در برابر شعله رزین اپوکسی (ER) را با وجود نانوصفحه‌های گرافن (GNS)، بازدارنده‌های شعله مرسوم مانند هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDH) و نیز بازدارنده‌های فسفاتی بررسی کردند. عمده سازوکار عمل LDH از راه از دست دادن آب است. در کامپوزیت ER/LDH/GNS، گرافن از راه ایجاد لایه سدگر باعث افزایش بازدارندگی شعله می‌شود. همچنین مشخص شد، افزودن ۵٪ وزنی از LDH و GNS باعث افزایش شاخص اکسیژن حدی (LOI) از ۱۵/۹ برای رزین اپوکسی به ۲۳/۶ برای نانوکامپوزیت می‌شود. همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، بازدارنده‌های فسفاتی از راه تشکیل لایه زغالی سدگر باعث بروز بازدارندگی شعله می‌شوند. وجود GNS، باعث تراکم و پیوستگی بیشتر لایه زغالی شده و بدین ترتیب بازدارندگی شعله بهبود پیدا می‌کند [۱۵].

نانوذرات TiO_2

نتایج پژوهش‌های Jiao و همکاران [۱۶] نشان داد، TiO_2 افزودنی غیرفعال (به لحاظ شیمیایی) به شمار می‌رود. بدین معنی که TiO_2 از راه فرایندهای فیزیکی باعث بازدارندگی شعله می‌شود. این گروه مشاهده کردند، زمانی که در کامپوزیت اتیلن وینیل استات-LDH از نانوذرات TiO_2 به‌عنوان افزودنی استفاده می‌شود، اثر هم‌افزایی در بازدارندگی شعله ایجاد می‌شود. سازوکار عمل بدین صورت است که به هنگام احتراق کامپوزیت، نانوذرات TiO_2 به سطح پلیمر مهاجرت کرده و با تشکیل لایه سدگر از تبادل گرما، اکسیژن و گازهای اشتعال‌پذیر جلوگیری می‌کنند. این مسئله در کنار LDH باعث افزایش بیشتر اثر بازدارندگی می‌شود [۱۶].

نانوذرات پیرووانادات مس

صلواتی نیاسری و همکاران [۱۷] بازدارنده شعله جدیدی با ترکیب شیمیایی $Cu_3V_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ (پیرووانادات مس) معرفی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، پیرووانادات مس در محدوده دمایی $450-550^{\circ}C$ طی تجزیه گرماگیر، از سوئی با از دست دادن آب به عنوان چاه گرمایی عمل می کند و از سوی دیگر آب آزاد شده باعث رقیق شدن گازهای احتراقی و نیز خنک شدن مخلوط می شود. افزون بر این، $Cu_3V_2O_7$ حاصل با تشکیل لایه سدگر مغناطیسی اثر بازدارندگی شعله را افزایش می دهد [۱۷].

نحوه به کار گیری بازدارنده های شعله

به منظور کاهش اشتعال پذیری پلیمرها، دو راهبرد کلی را می توان در نظر گرفت:

- الف- دست کاری ترکیب داخلی پلیمر و
 - ب- عمل آوری سطح پلیمر و منسوجات یا ایجاد لایه سدگر روی آن ها [۱۸].
- در ادامه به این دو راهبرد پرداخته می شود.

دست کاری ترکیب داخلی پلیمر

دست کاری ترکیب داخلی پلیمر می تواند به شیوه های زیر انجام شود:

الف- افزودن بازدارنده شعله به پلیمر به شکل ماده افزودنی (معمولا کمتر از ۲۰٪ نسبت به رزین) یا پرکننده (بیش از ۲۰٪ نسبت به رزین): مانند اضافه کردن نانوخاک رس، هیدروکسیدهای فلزی یا سایر بازدارنده های مرسوم به ترکیب پلیمر. اغلب با اضافه کردن بازدارنده ها به شکل افزودنی یا پرکننده به ترکیب پلیمر، خواص مکانیکی افت پیدا می کنند. با اینکه با به کارگیری بهبوددهنده های ضربه می توان تا حدودی این افت را کاهش داد، ولی در بسیاری از موارد این مشکل همچنان باقی می ماند. نقص دیگری که در این حالت ایجاد می شود، افزایش چشمگیر گرانبوی پلیمر به دلیل وجود جاذبه های زیاد و اندروالس بین نانوذرات اضافه شده و پلیمر است. این موضوع باعث اختلال در فرایند عمل آوری و قالب گیری پلیمر می شود [۹، ۱۹].

ب- وارد کردن بازدارنده شعله به ساختار پلیمر با کوپلیمر شدن پیوندی: مانند کوپلیمر شدن پیوندی ۱۰،۹-دی هیدرو-۹-اکسا-۱۰-فسفانترن-۱۰-اکسید (DOPO) به رزین اپوکسی که Yang و

همکاران انجام دادند [۲۰].

پ- بازدارندگی شعله با تشکیل کامپوزیت: در کامپوزیت ها بازدارندگی شعله از راه تقویت کننده یا ماتریس پلیمر اعمال می شود. اگر تقویت کننده خاصیت بازدارندگی شعله در کامپوزیت ایجاد کند، افزون بر اینکه خواص مکانیکی پلیمر به دلیل تشکیل کامپوزیت بهبود می یابد، پلیمر در برابر شعله نیز مقاوم می شود که مزیت محسوب می شود. استفاده از الیاف طبیعی، مانند گیاه کتان، به عنوان عامل تقویت کننده در تهیه کامپوزیت ها به دلیل زیست تخریب پذیری در حال گسترش است. ولی همان طور که پیش تر نیز گفته شد، این الیاف به سرعت اشتعال پذیرند. الیاف طبیعی با استفاده از روش هایی چون پخت پد خشک، پخت افشانه ای و خیساندن-خشکاندن (steeping-drying)، عمل آوری سطحی شده و خاصیت بازدارندگی شعله پیدا می کنند [۱، ۲]. مقاوم کردن پلیمر در برابر شعله با ماتریس پلیمر نیز به یکی از شیوه های الف یا ب که پیش تر به آن پرداخته شد، انجام می گیرد.

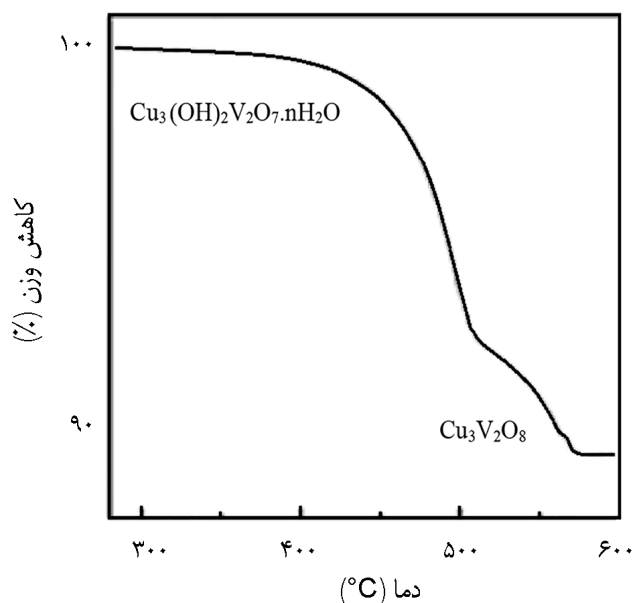
ت- استفاده از سامانه های گرماتورمی که نحوه عمل آن در قسمت قبل بیان شد.

عمل آوری سطحی یا ایجاد لایه سدگر

راهبرد دیگری که برای مقاوم تر کردن مواد پلیمری در برابر شعله به کار می رود، عمل آوری سطحی پلیمر ساخته شده با ترکیبات بازدارنده شعله یا ایجاد لایه سدگر روی آن است. نکته ای که باید مد نظر قرار داد، این است که استفاده از بازدارنده های شعله در سطح پلیمر یا منسوجات باید به گونه ای باشد که ماندگاری قابل قبولی داشته و به راحتی از سطح جدا نشود. برای دست یابی به این مقصود باید بین سطح پلیمر و بازدارنده شعله، پیوند شیمیایی برقرار شود. استفاده از عوامل اتصال دهنده چندعاملی برای اتصال بازدارنده شعله به سطح یا ایجاد اتصال با پلیمر شدن پیوندی از جمله این روش هاست. برای نمونه هاشمی کیا و همکار [۲۱] نانوذرات TiO_2 را با استفاده از عامل اتصال دهنده سیتراتی، به سطح کتان-پلی استر اتصال دادند و با عمل آوری سطح با هیپوفسفریک اسید به عنوان بازدارنده شعله مشاهده کردند، تولید لایه زغالی با وجود 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، به طور کلی شامل گازهای کاملاً اکسایش یافته مانند CO_2 ، به طور جزئی اکسایش یافته مانند CO و آلدهیدها، هیدروکربن های آلیفاتیک و



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

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 به دست آورد [۵، ۱۷، ۱۸]. به‌عنوان نمونه، شکل ۲ نمودار TGA نانوذرات $Cu_3V_2O_7.nH_2O$ را نشان می‌دهد. مشخص است، از حدود دمای $400^\circ C$ ، نانوذرات وانادات طی فرایند گرماگیری حدود ۱۰٪ از وزن خود را از دست می‌دهند. بدین معنی که با جذب گرما نانومواد به کار رفته در ساختار کامپوزیت، افزون بر کاهش دمای شعله، با آزاد کردن آب نیز باعث رقیق شدن گازهای احتراق می‌شوند و در نتیجه مقدار احتراق و گرمای آزاد شده کاهش پیدا می‌کند [۱۷].

اندازه‌گیری سرعت گسترش شعله

نمونه مدنظر در معرض منبع شعله قرار می‌گیرد و اشتعال‌پذیری، گسترش و خاموش شدن شعله و گرمای لازم برای ادامه احتراق اندازه‌گیری می‌شود [۹]. آزمون UL-94 یکی از این روش‌هاست. در آزمون UL-94 نمونه با اندازه $130\text{ mm} \times 13\text{ mm} \times 1/6\text{ mm}$ به‌طور عمودی دو بار (هر بار به مدت ۱۰ s) در معرض شعله چراغ بونزن قرار می‌گیرد. نتایج حاصل در یکی از دسته‌بندی‌های زیر قرار می‌گیرند:

- V-0: در صورتی که شعله ایجاد شده روی نمونه (پس از جدا کردن نمونه از شعله چراغ بونزن) در کمتر از ۱۰ s خاموش شود. در این حالت، نمونه می‌تواند به‌شکل قطره‌قطره ذوب شود، ولی قطره‌ها نباید شعله‌ور باشند.

آروماتیک و سایر گازهای پایدار مانند HBr، HCl و HCN است. در بین این گازها، CO_2 ، CO و HCN حالت خفه‌کنندگی دارند. از این رو، کاهش مقدار اکسیژن خون، بی‌هوشی و در نتیجه مرگ شخص حاضر در موقعیت آتش‌سوزی را در پی دارند. اثر این گازها با ازدیاد دوز، افزایش پیدا می‌کند. گازهای سوزش‌آور معدنی، مانند هالیدهای هیدروژن، اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد و فسفات‌ها و آلی، مانند فنول، استیرن، فرمالدهید و آکرولین نیز با آنکه به‌طور مستقیم باعث مرگ نمی‌شوند، ولی با ایجاد اختلال در خروج فرد از محدوده خطر، ممکن است به مرگ وی بیانجامند. سه عامل گرما، دود و گازهای سمی، عوامل اصلی خطر در حوادث آتش‌سوزی هستند. بنابراین، توسعه بازدارنده‌های شعله‌ای که افزون بر جلوگیری از تولید گرمای بیشتر، از آزاد شدن گازهای سمی و دود نیز ممانعت به‌عمل می‌آورند یا آن‌ها را به حداقل می‌رسانند، ضروری است. این نوع از بازدارنده‌های شعله به بازدارنده‌های شعله سبز معروف‌اند.

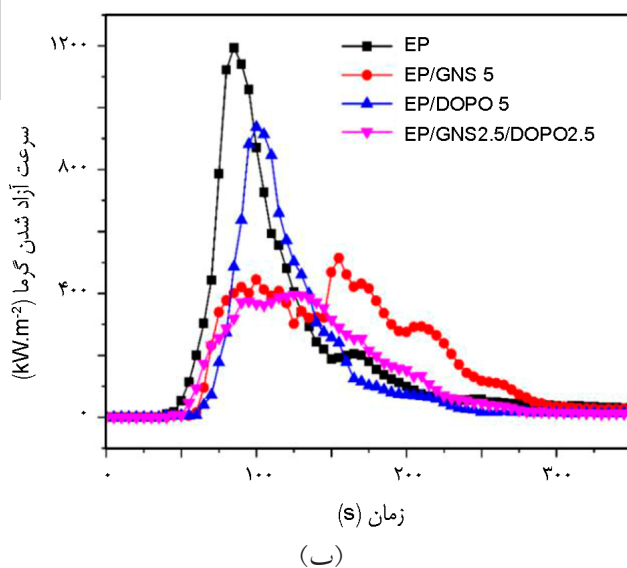
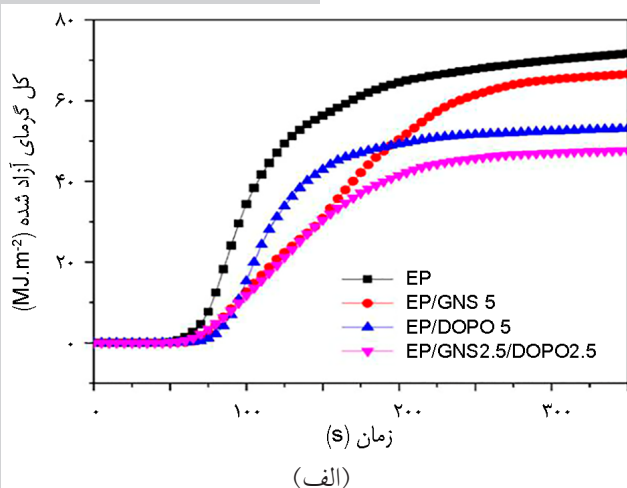
بازدارنده‌هایی که در فاز متراکم عمل می‌کنند، با ایجاد لایه سدگر از تجزیه بیشتر پلیمر جلوگیری می‌کنند. در اغلب موارد این موضوع هم باعث جلوگیری از احتراق می‌شود و هم مقدار تولید گازهای سمی را کاهش می‌دهد. ولی در برخی از این‌گونه بازدارنده‌ها (مانند انواع فسفاتی)، گازهای سمی نیز آزاد می‌شود که مطلوب نیست. در بازدارنده‌های شعله‌ای که در فاز گازی عمل می‌کنند، اگر گازهای متصاعد شده (برای مختل کردن فرایند احتراق در فاز بخار) مانند بخار آب غیرسمی باشند، مشکل‌ساز نخواهند بود. ولی انواعی مانند بازدارنده‌های هالوژن‌دار، به دلیل آزاد کردن گازهای هالوژنی سمی ممکن است، مقدار سمیت را نسبت به حالت بدون بازدارنده شعله، افزایش دهند [۴، ۷، ۹].

آزمون‌های سنجش بازدارندگی شعله

اشتعال‌پذیری پلیمرها و منسوجات بر اساس پارامترهایی چون گیرش‌پذیری (ignitability)، سرعت گسترش شعله و مقدار گرمای آزاد شده تعریف می‌شود. عمده آزمون‌هایی که برای سنجش مقدار بازدارندگی شعله استفاده می‌شوند در پی مرور می‌شوند.

تجزیه گرماوژنی (TGA)

تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) اطلاعات اولیه‌ای در ارتباط با سازوکار پیرولیز و احتراق و نیز اثر بازدارنده‌های شعله بر مواد، به دست می‌دهند. برای نمونه، در روش TGA (که معمول‌تر است) نمونه در معرض گستره دمایی



شکل ۳- (الف) کل گرمای آزاد شده و (ب) سرعت آزاد شدن گرما از EP/GNS/DOPO و ER، EP/GNS، EP/DOPO [۱۴].

می‌شود. از این رو، مقدار کل گرمای آزاد شده به‌طور درخور توجهی کاهش پیدا می‌کند. این تفسیرها در باره شکل ۳-ب نیز صادق است. به همین خاطر، اوج سرعت آزاد شدن گرما (peak heat release rate, PHRR) برای ER برابر 1194 kW/m^2 است، در حالی که این مقدار برای EP/GNS/DOPO به حدود 400 kW/m^2 کاهش پیدا می‌کند [۱۵].

سمیت

اغلب روش‌های تجزیه دود، کل مقدار گازهای تولید شده را مشخص می‌کنند. به‌کارگیری گرماسنج مخروطی با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (cone-FTIR)، تجزیه گرماوزن‌سنجی جفت‌شده با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (TGA-FTIR) یا استفاده از روش‌های رنگ‌نگاری می‌تواند روش کارآمدی برای

V-1: در این حالت شعله ایجاد شده در کمتر از ۳۰ s خاموش می‌شود. قطره‌قطره شدن پلیمر به‌شرطی که قطره‌ها شعله‌ور نباشند، مجاز است.

V-2: در این حالت نیز شعله ایجاد شده در کمتر از ۳۰ s خاموش می‌شود، ولی قطره‌قطره شدن پلیمر با شعله‌ور شدن قطره‌ها همراه است. اگر نمونه با سرعت کمتر از 76 mm/s (در حالت افقی) بسوزد یا احتراق در کمتر از 100 mm متوقف شود، نمونه در دسته احتراق افقی (horizontal burning, HB) قرار می‌گیرد [۱۶، ۱۷، ۲۲].

شاخص اکسیژن حدی (LOI)

آزمون شاخص اکسیژن حدی (limiting oxygen index, LOI) شامل اندازه‌گیری حداقل مقدار اکسیژن لازم برای ادامه احتراق نمونه در اتمسفر اکسیژن-نیتروژن است. نمونه‌هایی که به‌راحتی اشتعال‌پذیرند، مقدار LOI کمتر از ۲۱٪ (درصد اکسیژن هوا) دارند. در حالی که برای نمونه‌های مقاوم در برابر شعله، این مقدار بیش از ۲۱٪ است [۵، ۹].

گرماسنجی مخروطی

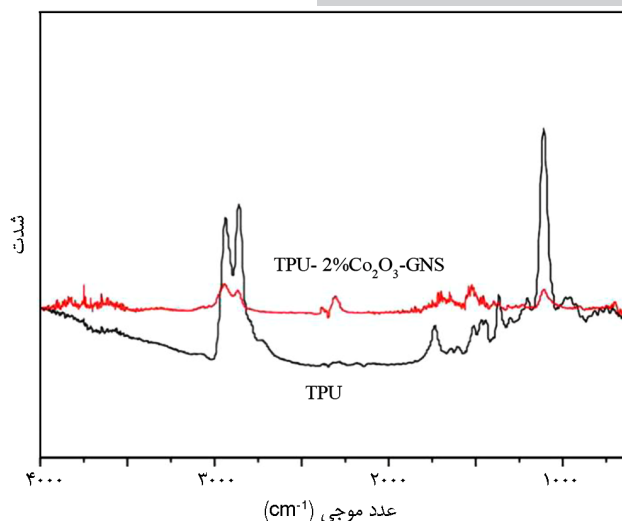
گرماسنجی مخروطی (cone calorimetry) از معمول‌ترین و مهم‌ترین روش‌های بررسی رفتار احتراق مواد است. اساس این روش، اندازه‌گیری کاهش غلظت اکسیژن در مخلوط گازی در اتمسفری است که نمونه در آن در معرض مقدار گرمای مشخصی قرار می‌گیرد. با استفاده از این روش می‌توان سرعت آزاد شدن گرما، گرمای مؤثر احتراق، کل گرمای آزاد شده، سطح ویژه خاموشی (specific extinction area)، مدت دوام شعله و نیز تشکیل CO_2 و CO را در مقیاس نیمه‌صنعتی اندازه‌گیری کرد [۵، ۹، ۱۸].

شکل ۳-الف و ب به ترتیب کل گرمای آزاد شده و سرعت آزاد شدن گرما را برای رزین اپوکسی (ER)، کامپوزیت رزین اپوکسی-گرافن (EP/GNS)، کامپوزیت رزین اپوکسی-بازدارنده شعله فسفات‌ی (EP/DOPO) و کامپوزیت رزین اپوکسی-گرافن-بازدارنده شعله فسفات‌ی (EP/GNS/DOPO) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳-الف، مقدار کل گرمای آزاد شده برای ER، EP/GNS و EP/DOPO به ترتیب $72/5$ ، $66/6$ و $53/1$ و $48/1 \text{ MJ/m}^2$ است. استفاده از گرافن یا ترکیبات بازدارنده فسفات‌ی در ساختار رزین اپوکسی با ایجاد لایه سدگر و جلوگیری از تماس گرما با سطح پلیمر و نیز کاهش انتشار گازهای احتراق، کاهش کل گرمای آزاد شده را به‌دنبال دارند. استفاده هم‌زمان از گرافن و بازدارنده فسفات‌ی باعث ایجاد لایه زغالی سدگر مستحکم‌تری

شعله و نیز آزمون‌های سنجش بازدارندگی شعله پرداخته شد. مزیت استفاده از بازدارنده‌های شعله نانو ساختار این است که مقدار مصرف بازدارنده شعله کاهش می‌یابد. این موضوع، موجب تعدیل کاهش خواص مکانیکی پلیمر و نیز افزایش چشمگیر گرانیوی آن می‌شود که فرایند عمل‌آوری را دچار اختلال می‌کند. نکته‌ای که باید در باره بازدارندگی شعله به‌حالت افزودنی یا پرکننده مد نظر قرار گیرد، توزیع یکنواخت بازدارنده شعله در سراسر ترکیب پلیمر و اجتناب از تجمع ذرات بازدارنده است، موضوعی که با امتزاج‌پذیری پلیمر و بازدارنده در ارتباط است. در کامپوزیت‌های پلیمری به‌نظر می‌رسد، برای افزایش بازدارندگی شعله باید بیشتر روی تقویت‌کننده یا اصلاح‌کننده پلیمری متمرکز شد. بهبود بازدارندگی شعله با افزودن بازدارنده‌ها به ماتریس پلیمری، به‌دلیل مشکلات یادشده فقط می‌تواند به‌عنوان عامل کمکی به‌کار گرفته شود. در ارتباط با راهبرد بازدارندگی شعله با عمل‌آوری سطح، که به‌ویژه در منسوجات مورد توجه است، ماندگاری، مقاومت در برابر شست‌وشو و فراورش آسان بازدارنده‌ها روی سطح باید مد نظر قرار گیرد. در پایان، نکته‌ای که در باره بازدارندگی شعله بسیار حائز اهمیت است و نقش کلیدی در استفاده یا عدم استفاده گسترده از بازدارنده شعله دارد، ایمنی و اثر بازدارنده‌های شعله بر سلامت انسان است. براین اساس واضح است، بازدارنده‌های شعله سبز ارجح‌ترند. بدین جهت است که بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار در بسیاری از کشورهای پیشرفته ممنوع شده‌اند. حتی بازدارنده‌های فسفاتی نیز که در حال حاضر به‌طور گسترده استفاده می‌شوند، به‌دلیل انتشار گازهای سمی ناشی از تجزیه آن‌ها در زمان آتش‌سوزی و حتی در حالت شرایط عادی، نگرانی‌هایی را ایجاد کرده‌اند. از این‌رو، تلاش برای دستیابی به بازدارنده‌های شعله کارآمد که حداقل خطر را برای انسان و محیط زیست دارند، باید در دستور کار قرار گیرد. به‌نظر می‌رسد، با تولید انبوه گرافن به کمک ساختارهای گرافنی اصلاح‌شده که پژوهش‌های بسیاری در باره آن‌ها در حال انجام است، می‌توان این نیازها را پاسخ داد.

مراجع

- Oprisan G., Taranu N., Munteanu V., and Entuc I., Application of Modern Polymeric Composite Materials in Industrial Construction, (*Buletinul Institutului Politehnic Din Iasi*) Bull. *Polytech. Ins.*, **56**, 121-131, 2010.
- Bar M., Alagirusamy R., and Das A., Flame Retardant Polymer Composites, *Fibers Polym.*, **16**, 705-717, 2015.
- Kiliaris P. and Papaspyrides C., Polymer/Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy,



شکل ۴- طیف FTIR محصول پیرولیز TPU و $\text{TPU-2\%Co}_2\text{O}_3\text{-GNS}$ [۲۲].

اندازه‌گیری پیوسته انواع ترکیبات گازی متصاعد باشد [۹]. شکل ۴ طیف FTIR حاصل از گازهای متصاعد از نمونه پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) و نانو کامپوزیت پلی‌یورتان گرمانرم با ۲٪ وزنی گرافن-کیالت اکسید ($\text{TPU-2\%Co}_2\text{O}_3\text{-GNS}$) را در دمایی نشان می‌دهد که بیشترین کاهش وزن (مطابق TGA) را پیدا می‌کند. مشخص است، گازهای آزادشده در حالت کامپوزیت‌شده کاهش درخورتوجهی پیدا کرده است. بنابراین، مقدار قرارگیری در معرض گازهای سمی ناشی از احتراق در حالت نانو کامپوزیتی کمتر بوده و از این‌رو خطرهای ناشی از آن نیز کمتر است [۲۳].

نتیجه‌گیری

در این مقاله به‌طور خلاصه به فرایند احتراق پلیمرها و منسوجات پلیمری و سمیت ناشی از آن، سازوکار عمل و چگونگی به‌کارگیری بازدارنده‌های شعله، پیش‌رفت‌های اخیر در نانو ساختارهای بازدارنده

- Prog. Polym. Sci.*, **35**, 902-958, 2010.
4. *Polymer Green Flame Retardants*, Papaspyrides C.D. and Kiliaris P. (Eds.), Elsevier, Netherlands, 3-6, 2014.
 5. *Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications*, Weil E.D. and Levchik S.V. (Eds.), Hanser, 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. (Eds.), CRC, USA, 239-241, 2009.
 8. Shariatinia 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. (Eds.), Woodhead, England, 1-51, 2001.
 10. Hesami M., Bagheri R., and Masoumi M., A Review on Flame Retardancy of Epoxy Resin-Part II: Nano Filler Flame Retardants, *Polymerization (Persian)*, **3**, 49-59, 2013.
 11. 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, *Composites Part A*, **84**, 336-343, 2016.
 12. 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.
 13. 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.
 14. 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, *Composites Part A*, **100**, 275-284, 2017.
 15. 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, *Composites Part A*, **89**, 26-32, 2016.
 16. 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.
 17. 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.
 18. 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.
 19. Zhang C., Liang Z., Wang B., and Wu Q., Fire and Smoke Retardant Composite Materials, *US Pat. 13,089,013*, 2013.
 20. 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. Stab.*, **121**, 398-406, 2015.
 21. 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.
 22. Ghanbari D. and Salavati-Niasari M., Synthesis of Urchin-Like Cds-Fe₃O₄ Nanocomposite and its Application in Flame Retardancy of Magnetic Cellulose Acetate, *J. Ind. Eng. Chem.*, **24**, 284-292, 2015.
 23. 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, *Composites Part A*, **88**, 10-18, 2016.