

Polymerization
Quarterly, 2020
Volume 10, Number 3
Pages 16-28
ISSN: 2252-0449

A Review on the Performance of Halogen-free Flame Retardants for Polyolefins

Reza Asgari Khoshouei and Mehdi Entezam*

Department of Chemical and Polymer Engineering, Faculty of Engineering,
Yazd University, P.O. Box 89195-741, Yazd, Iran

Received: 4 January 2020, Accepted: 29 February 2020

Abstract

Polyolefins (POs) are one of the most widely used classes of polymeric materials with low flammability. Today, the use of halogen-free retardants (HFFRs) for polyolefins is important due to the environmental problems of halogen additives. Halogen-free flame retardants are divided into several categories, which the most important include phosphorus-based types, minerals, nitrogen, silicon, boron, and intumescent systems. In this article, the operation mechanism and performance of these additives as the flame retardants for POs-based systems are reviewed. The results show that in order to achieve the desired flame resistance properties for polyolefins, due to the relatively low efficiency of most halogen-free flame retardant compounds, large amounts are used in the formulation, resulting in a significant decrease of their mechanical properties. To overcome this problem, combinations of halogen-free flame retardants with synergistic effect should be used for POs. Based on the studies, it has been found that intumescent systems are the most effective additives, along with most of the halogen-free additives to achieve the synergistic effect in creating flame resistance for polyolefins. This synergistic effect is created by the solid phase mechanism and the strengthening of the protective coating in this phase due to the presence of a intumescent systems.

Key Words

flame retardant,
halogen-free,
polyolefine,
polyethylene,
polypropylene

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.entezam@yazd.ac.ir

مروری بر کارایی بازدارنده‌های شعله‌بی‌هالوژن برای پلی‌اولفین‌ها

رضا عسگری خشوئی، مهدی انتظام*

یزد، دانشگاه یزد، پردیس فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۸/۱۲/۱۰

پلی‌اولفین‌ها از پرکاربردترین دسته مواد پلیمری با مقاومت اشتعال‌پذیری کم هستند. امروزه، به‌کارگیری افزودنی‌های بی‌هالوژن برای ایجاد خواص بازدارندگی شعله در پلی‌اولفین‌ها، به‌دلیل مشکلات زیست‌محیطی افزودنی‌های هالوژن‌دار، حائز اهمیت است. بازدارنده‌های شعله‌بی‌هالوژن به چند دسته تقسیم می‌شوند که مهم‌ترین آن‌ها انواع برپایه فسفر، مواد معدنی، نیتروژن، سیلیسیم، بور و سامانه‌های گرماتورمی هستند. در این مقاله، سازوکار عملکرد و کارایی هر یک از این عوامل بازدارنده شعله برای سامانه‌های پلیمری برپایه پلی‌اولفین‌ها بررسی شده‌اند. نتایج مطالعات نشان می‌دهند، برای دستیابی به خواص مقاومت در برابر اشتعال مطلوب برای پلی‌اولفین‌ها، به‌علت بازده نسبتاً کم اکثر ترکیبات ضدشعله بی‌هالوژن، استفاده از مقدار زیاد آن‌ها در فرمول‌بندی محصول تولیدی لازم است که به افت درخور توجه خواص مکانیکی آن منجر می‌شود. به‌منظور غلبه بر این مشکل، ترکیب افزودنی‌های بی‌هالوژن برای دستیابی به اثر هم‌افزایی، استفاده می‌شود. براساس نتایج حاصل از مطالعات مشخص شده است، مناسب‌ترین سامانه مکمل در کنار اکثر افزودنی‌های بی‌هالوژن برای رسیدن به اثر هم‌افزایی در ایجاد مقاومت اشتعال‌پذیری برای پلی‌اولفین‌ها، سامانه‌های گرماتورمی هستند. این اثر هم‌افزایی با سازوکار فاز جامد و تقویت پوشش محافظ در این فاز ناشی از وجود سامانه گرماتورمی ایجاد می‌شود.

بسیار

فصلنامه علمی

سال دهم، شماره ۳

صفحه ۲۸-۱۶، ۱۳۹۹

ISSN: 2252-0449

چکیده



رضا عسگری خشوئی



مهدی انتظام

واژگان کلیدی

بازدارندگی شعله،
بی‌هالوژن،
پلی‌اولفین،
پلی‌اتیلن،
پلی‌پروپیلن

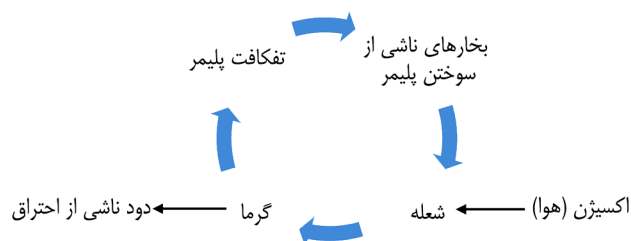
* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.entezam@yazd.ac.ir

مقدمه

پلی‌اولفین‌ها دسته مهمی از پلیمرها را تشکیل می‌دهند که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب، فراوری آسان و قیمت کم کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله بسته‌بندی، نساجی، خودروسازی، روکش کابل‌های الکتریکی، ساخت لوازم خانگی و ساختمان یافته‌اند [۱]. به دلیل داشتن زنجیره‌هایی با ساختار شیمیایی هیدروکربن‌های آلیفاتیک، از مهم‌ترین ضعف‌های این مواد آن است که با قرار گرفتن در معرض آتش به سرعت می‌سوزند. افزون بر این، پلی‌اولفین‌ها به دلیل داشتن دمای ذوب نسبتاً کم هنگامی که در گرما قرار می‌گیرند، به سرعت ذوب شده و جاری می‌شوند. این مشکلات سبب محدودیت کاربرد این گروه از مواد پلیمری در تولید محصولاتی با خواص بازدارندگی شعله و مقاومت اشتعال‌پذیری مطلوب می‌شود. مطالعات بسیاری برای تقویت خواص ضدشعله پلی‌اولفین‌ها انجام شده‌اند و روش‌های مختلفی نظیر اصلاح سطح پلیمر به منظور حفاظت در برابر شعله، اصلاح زنجیر اصلی پلیمر در حین سنتز با استفاده از کومونومر و استفاده از مواد تأخیرانداز شعله با خاصیت بازدارندگی شعله ارائه شده است [۲]. از میان روش‌های ارائه شده، استفاده از مواد تأخیرانداز شعله برای ایجاد خاصیت بازدارندگی شعله به دلیل آسان‌تر و کم‌هزینه‌تر بودن فرایند تولید، از دیدگاه علمی و به‌ویژه صنعتی مورد توجه بسیار قرار گرفته است. مرسوم‌ترین و پربازده‌ترین مواد تأخیرانداز شعله برای ایجاد خاصیت تأخیر در شعله در پلی‌اولفین‌ها، مواد تأخیرانداز شعله حاوی هالوژن هستند. چرا که سازوکار عملکرد این مواد افزودنی در بازدارندگی شعله در فاز گاز است که با فرایند سوختن پلی‌اولفین‌ها تطابق دارد [۳]. شکل ۱ طرح‌واره فرایند تجزیه و سوختن پلی‌اولفین‌ها را نشان می‌دهد [۴]. از سویی، بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار موجب به‌وجود آمدن مشکلات زیست‌محیطی نظیر آزادسازی ترکیبات سمی حین تجزیه گرمایی و همچنین ایجاد خوردگی در دستگاه‌های فرایندی ناشی از ترکیبات اسیدی تولید شده حین فرایند می‌شوند. به گونه‌ای که در اکثر کشورهای دنیا به‌کارگیری این ترکیبات به‌عنوان مواد ضدشعله محدود شده و استفاده از مواد ضدشعله بی‌هالوژن در فرمول‌بندی ساخت محصولات پلیمری به‌طور جدی در دستور کار صنایع قرار گرفته است [۵].

از سوی دیگر، برای دستیابی به خواص مقاومت در برابر اشتعال مطلوب در پلی‌اولفین‌ها، به‌علت بازده نسبتاً کم اکثر ترکیبات ضدشعله بی‌هالوژن، استفاده از مقادیر زیاد آن‌ها در فرمول‌بندی محصول تولیدی لازم است که موجب افت خواص



شکل ۱- طرح‌واره فرایند تجزیه و سوختن پلی‌اولفین‌ها.

مکانیکی آن محصول می‌شود. از روش‌های مورد مطالعه برای غلبه بر این مشکل، استفاده از ترکیب افزودنی‌های بی‌هالوژن به منظور بهره‌گیری از اثر هم‌افزایی آن‌ها در کنار یکدیگر است [۶]. بر این اساس، تناسب نوع مواد تأخیرانداز شعله بی‌هالوژن استفاده شده در فرمول‌بندی پلیمر با یکدیگر و با پلیمر، مقدار آن‌ها برای دستیابی به خواص بازدارندگی شعله مناسب در کنار خواص فیزیکی مکانیکی مطلوب، از اصلی‌ترین چالش‌های پیش روی به‌کارگیری ترکیبات ضدشعله بی‌هالوژن در فرمول‌بندی محصولات برپایه پلی‌اولفین‌هاست که مطالعات نسبتاً گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است.

در این مقاله، ضمن بررسی کلی سازوکار عملکرد مهم‌ترین اعضای خانواده مواد تأخیرانداز شعله بی‌هالوژن، به بررسی چگونگی عملکرد و بازده آن‌ها برای پلی‌اولفین‌ها، براساس مهم‌ترین پژوهش‌های انجام شده در این زمینه، پرداخته می‌شود.

بازدارنده‌های شعله بی‌هالوژن و کاربری آن‌ها برای پلی‌اولفین‌ها

بازدارنده‌های شعله بی‌هالوژن به چند دسته تقسیم می‌شوند که مهم‌ترین آن‌ها شامل بازدارنده‌های شعله برپایه فسفر، مواد معدنی، نیتروژن، سیلیسیم و بور و سامانه‌های گرماتورمی (intumescent) هستند. در ادامه به بررسی سازوکار عملکرد و کاربری آن‌ها برای پلی‌اولفین‌ها پرداخته می‌شود [۷].

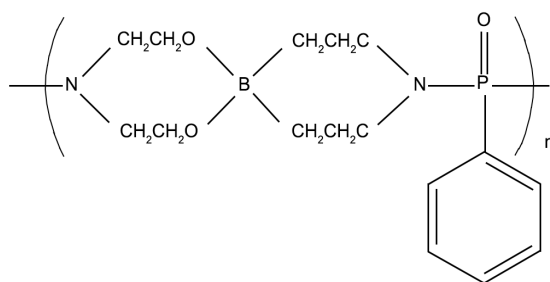
بازدارنده‌های شعله برپایه فسفر

استفاده از بازدارنده‌های شعله بی‌هالوژن برپایه فسفر، به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری، چگالی کم، پایداری نوری زیاد و خاصیت جلوگیری از تشکیل دود، در حال رشد است. مهم‌ترین بازدارنده‌های شعله برپایه فسفر شامل گروه نمک‌های فسفری آمین اسید هستند که از این دسته می‌توان به آمونیوم و ملامین پلی‌فسفات اشاره کرد [۸]. عملکرد ضدشعله این بازدارنده‌ها تا حد زیادی به شیمی پلیمر مدنظر بستگی دارد. زیرا، عمده سازوکار ایجاد خواص ضدشعله به‌وسیله این مواد در فاز جامد است [۹].

جدول ۱- فرمول‌بندی مواد بازدارنده شعله بی‌هالوژن استفاده شده در LDPE [۱۱].

طبقه‌بندی UL-94	چکه	LOI (%)	ترکیب (phr)		
			AHP	MRP	LDPE
ردشده	دارد	۱۹	۰	۰	۱۰۰
V-2	دارد	۲۲/۶	۰	۱۰	۱۰۰
ردشده	دارد	۲۵/۵	۳۰	۰	۱۰۰
ردشده	دارد	۲۵/۳	۱۰	۱۰	۱۰۰
V-0	ندارد	۲۵/۵	۳۰	۱۰	۱۰۰

افزودنی سنتز شده پلی (فنیل فسفامید اسفروسیکلیک دی اتانول آمین بورات) (PPSDB) را بر پلی اتیلن (PE) بررسی کردند. همان‌طور که در طرح ۱ مشخص است، ساختار شیمیایی این ماده حاوی عناصر فسفر، نیتروژن و بور است. نتایج نشان می‌دهد، زمانی که ۳۰٪ وزنی از این افزودنی به PE اضافه می‌شود، LOI از ۱۷/۴ به ۲۹/۲ افزایش پیدا می‌کند. همچنین، پایداری گرمایی نمونه افزایش می‌یابد. نتایج آزمون کشش و مقاومت در برابر ضربه برای نمونه حاوی ۳۰٪ وزنی PPSDB به ترتیب ۱۸/۶ MPa و ۱۲/۵ kJ.m⁻² گزارش شده است که در مقایسه با PE خالص، ۲۷ و ۱۹/۳٪ به ترتیب برای استحکام کششی و مقاومت در برابر ضربه ناشی از افزایش این افزودنی به ماتریس پلیمر کاهش می‌یابد. این مقدار کاهش خواص مکانیکی PE، با توجه به بازده مناسب PPSDB برای ایجاد مقاومت شعله در آن، در مقایسه با سایر اعضای خانواده افزودنی‌های ضدشعله برپایه فسفر، مطلوب ارزیابی می‌شود. افزودنی PPSDB با بهره‌گیری از سازوکار فاز جامد و ایجاد اثر گرماتورمی موجب ایجاد خاصیت بازدارندگی شعله در پلیمر می‌شود. این افزودنی عناصر فسفر، نیتروژن و بور را با تشکیل گروه‌های غیرقطبی فنیل و اسفروسیکلیک با هم تلفیق می‌کند که موجب ایجاد اثرهای مثبت بر بازده نهایی بازدارندگی شعله و همچنین افزایش سازگاری میان افزودنی و ماتریس پلیمری می‌شود.



طرح ۱- ساختار شیمیایی PPSDB [۵].

بازدارنده‌های شعله برپایه فسفر با تشکیل لایه سدگر در فاز جامد و جلوگیری از انتشار شعله در فاز گاز باعث ایجاد خواص ضدشعله در سامانه‌های پلیمری می‌شوند. به‌طور کلی، این بازدارنده‌ها در پلیمرهای حاوی اکسیژن و نیتروژن مانند پلی‌کاپرولاکتام (نایلون ۶) و پلی‌کاپروآمید به‌دلیل تشکیل لایه سدگر مستحکم، اثربخشی مناسبی را نشان می‌دهند [۱۰].

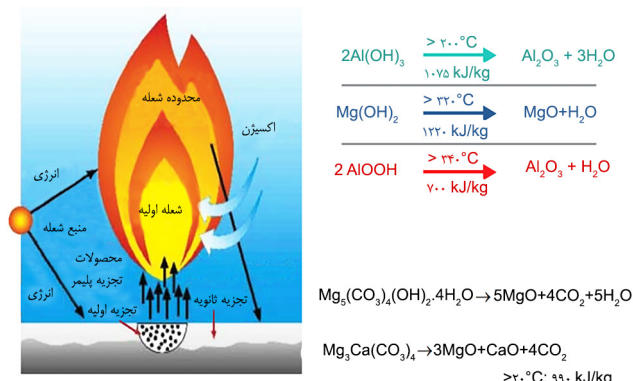
با توجه به سازوکار عملکرد بازدارنده‌های شعله برپایه فسفر و همچنین آب‌دوست بودن آن‌ها، این دسته از مواد کارایی مناسبی را برای ایجاد خواص ضدشعله در پلی‌اولفین‌ها ندارند [۷، ۹]. با وجود این پژوهش‌ها نشان داده‌اند، استفاده از این مواد در کنار برخی از مواد بازدارنده شعله بی‌هالوژن، به‌ویژه از خانواده گرماتورمی‌ها، موجب افزایش کارایی آن‌ها برای پلی‌اولفین‌ها می‌شود.

Wang و همکاران [۱۱] اثر هم‌افزایی آمونیوم هیپوفسفات (AHP) و فسفر قرمز ریزکپسول‌دار شده (MRP) را بر خواص بازدارندگی شعله و خواص گرمایی پلی‌اتیلن کم‌چگالی (LDPE) بررسی کردند. جدول ۱ نشان‌دهنده ترکیب درصد مواد استفاده شده در پلیمر است. نتایج نشان داد، MRP به‌تنهایی نمی‌تواند خواص بازدارندگی شعله مطلوبی را برای پلیمر ایجاد کند. اما، زمانی که این ماده به‌همراه عامل هم‌افزایی AHP استفاده شود، افزایش شاخص حدی اکسیژن (LOI) و به‌دنبال آن افزایش خواص بازدارندگی شعله مشاهده می‌شود. دلیل این افزایش به تشکیل پیوند P-O-C میان مشتقات حاصل از تجزیه APH و قطعه‌های LDPE در ساختار لایه سدگر ایجاد شده در فاز جامد نسبت داده شد. این رخداد موجب پایداری لایه و به‌دنبال آن افزایش خواص ضدشعله پلیمر شد.

در سال‌های اخیر، سنتز بازدارنده‌های شعله جدید برای گردآوری خواص مختلف مواد گوناگون در کنار یکدیگر مورد توجه قرار گرفته است. Liang و همکاران [۵] اثر بازدارندگی شعله

بازدارنده‌های شعله معدنی

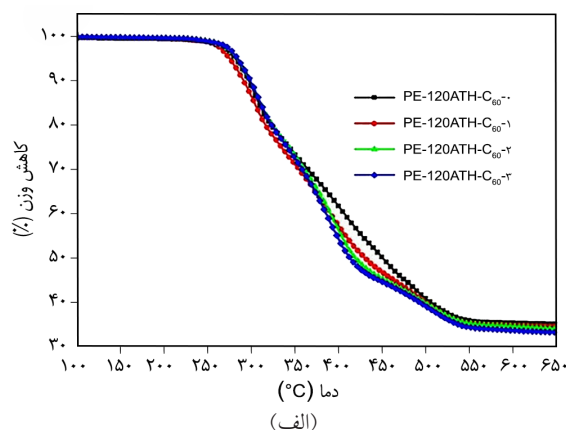
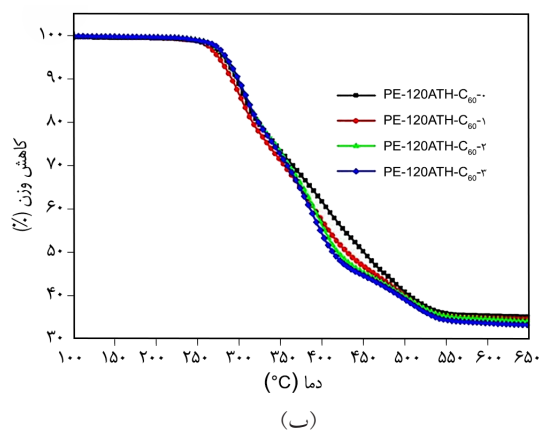
بازدارنده‌های شعله معدنی، ترکیبات غیر آلی و پرکننده‌های عامل داری هستند که با استفاده از این عامل‌ها در یک سازوکار فیزیکی-شیمیایی موجب به تأخیر افتادن شروع احتراق، کاهش پخش شعله و شدت آتش می‌شوند. به جز چند مورد نادر، استفاده از بازدارنده‌های شعله معدنی سبب کاهش هزینه‌ها می‌شود. از پرکاربردترین گروه بازدارنده‌های شعله معدنی هیدرات‌های فلزی هستند. به‌طور کلی، بازدارنده‌های شعله معدنی دارای اهمیت صنعتی به‌صورت اکسیدها، سولفیدها، هیدروکسیدها، کربنات‌ها، بورات‌ها، استنات‌ها یا نمک مخلوط‌شده این آنیون‌ها برپایه آلومینیم، منیزیم یا روی هستند. شکل ۲ رفتار پلیمر پرشده با هیدرات فلزی حین قرارگیری روی شعله [۷].



شکل ۲- رفتار پلیمر پرشده با هیدرات فلزی حین قرارگیری روی شعله [۷].

استفاده از آن‌ها در کنار عوامل هم‌افزا در زمینه پلیمر بوده است. Pan و همکاران [۱۳] اثر فولرن (C_{60}) را بر خواص بازدارندگی شعله کامپوزیت پلی‌اتیلن پرچگالی (ATH/(HDPE)) بررسی کردند. نتایج نشان داد، با افزودن ۱ g از C_{60} به نمونه، LOI بیش از ۲ واحد افزایش پیدا می‌کند. شکل ۳ نمودارهای تجزیه گرماوزنی (TGA) و مشتق گرماوزنی (DTG) را برای نمونه‌های PE حاوی ۱۲۰ g از ATH با مقادیر مختلف C_{60} نشان می‌دهد. به‌طور کلی، تجزیه کامپوزیت ATH/HDPE در چهار مرحله اتفاق می‌افتد. در حالی که با اضافه شدن C_{60} به نمونه این تعداد به سه مرحله کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش مقدار C_{60} دمای تجزیه اولیه ($T_{5\%}$) افزایش یافته است. در حالی که در سه پیک بعدی دمای تجزیه برای نمونه‌های شامل مقادیر مختلف C_{60} تغییری نکرده است. همچنین برخلاف مرحله اول، در مرحله دوم تجزیه، شدت ازدست‌دادن وزن با افزایش مقادیر C_{60} افزایش می‌یابد. C_{60} با استفاده از اثر جذب رادیکالی، رادیکال‌های موجود در فاز جامد را جذب کرده و

در میان بازدارنده‌های شعله معدنی، آلومینیم هیدروکسید (ATH) مهم‌ترین عضو این دسته به‌شمار می‌رود. چنانچه بازدارنده‌های شعله معدنی به‌تنهایی در پلی‌اولفین‌ها استفاده شوند، به‌منظور دست‌یابی به خواص ضدشعله مطلوب، لازم است که مقدار آن‌ها حداقل به ۴۰٪ وزنی و در بعضی موارد ۵۵٪ تا ۶۰٪ وزنی برسد که در نتیجه سبب کاهش خواص فیزیکی-مکانیکی محصول نهایی می‌شود [۶]. از راه‌های افزایش بازده خواص ضدشعله مواد معدنی،



شکل ۳- نمودارهای: (الف) TGA و (ب) DTG نمونه‌های PE حاوی ۱۲۰ g از ATH با مقادیر مختلف C_{60} (اعداد ۰ تا ۳ در کد نمونه‌ها بیانگر مقدار ماده فولرن (C_{60}) بر حسب گرم در فرمول‌بندی نمونه است) [۱۳].

آمونیاک و ملامین هستند. اصلی‌ترین سازوکار عملکرد این دسته از مواد ضدشعله سازوکار تجزیه گرماگیر همراه با آزادسازی مقادیر زیادی از گازهای اشتعال‌ناپذیر مانند نیتروژن و آمونیاک است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، بازدارنده‌های شعله بی‌هالوژن حاوی فسفر نمی‌توانند زغال مناسبی را در پلی‌اولفین‌ها ایجاد کنند، مگر هنگامی که این مواد به‌همراه افزودنی‌های دیگری مانند ترکیبات حاوی نیتروژن استفاده شوند. ملامین می‌تواند با فسفات‌ها ترکیب فسفر-نیتروژن را به‌وجود آورد که این دو می‌توانند در کنار هم اثر هم‌افزایی مناسبی نشان دهند. آمونیوم پلی‌فسفات (APP) از دیگر ترکیباتی است که در آن از خواص هم‌افزایی فسفر و نیتروژن در ایجاد خواص بازدارندگی شعله بهره‌گیری می‌شود. در مقایسه APP و ملامین فسفات (MP)، APP بازده بهتری را برای کامپوزیت LDPE در آزمون LOI نشان داد [۱۵]. این مواد به‌طور عمده با استفاده از روش پوشش‌دهی سطحی در پلی‌اولفین‌ها استفاده می‌شوند. از مهم‌ترین مشکلات این روش می‌توان به چسبندگی نامناسب مواد پلیمری و پوشش ملامین اشاره کرد، به‌ویژه هنگامی که پلیمر تحت شعله مستقیم و گرمای زیاد قرار می‌گیرد. در این حالت لایه بازدارنده شعله، به‌دلیل به‌وجود آمدن ترک نمی‌تواند خواص مطلوبی را نشان دهد. برای جلوگیری از چنین پدیده‌ای باید چسبندگی سطحی بین پلیمر و پوشش ملامینی تقویت شود [۱۶].

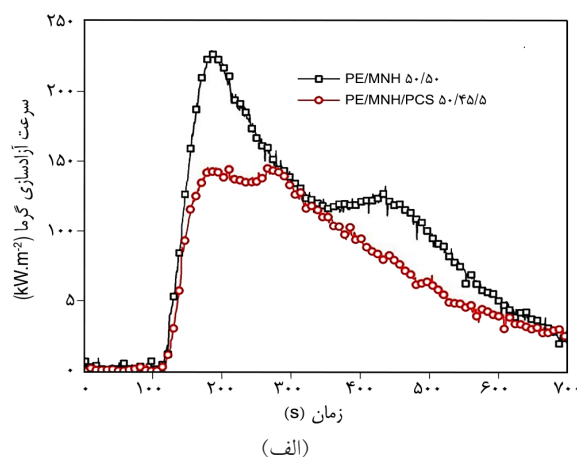
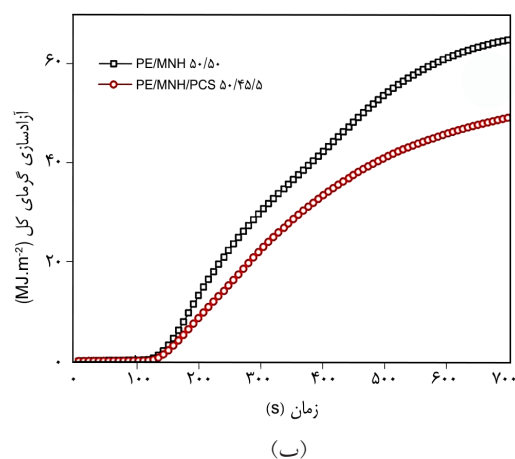
Deng و همکاران [۱۷] عملکرد کامپوزیت پلی‌پروپیلن (PP) و زیرکونیم فسفات نوع آلفا ($ZrP-\alpha$) با ترکیبات بین‌لایه‌ای ملامین (MA) و MP را تحت گرما و شعله بررسی کردند. نمونه‌های کامپوزیت با روش اختلاط مذاب تهیه شدند و از پلی‌پروپیلن مالئیک‌دارشده (JPP) به‌عنوان سازگارکننده میان ماتریس پلیمر و افزودنی‌های معدنی استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون TGA و

با ایجاد پیوندهای عرضی از مهاجرت آن‌ها به فاز گازی جلوگیری می‌کند. با تجزیه ATH، لایه‌ای از آلومینیم اکسید (Al_2O_3) بر سطح پلیمر به‌وجود می‌آید و موجب تقویت سازوکار جلوگیری از ورود رادیکال‌های فاز جامد به فاز گازی می‌شود. خواص بازدارندگی شعله با افزایش مقادیر بسیار کم C_{60} به کامپوزیت ATH/HDPE رشد چشمگیری می‌کند. در نتیجه، مقدار درصد وزنی ATH لازم کمتر می‌شود و خواص مکانیکی کامپوزیت تولیدشده افزایش می‌یابد.

Wang و همکاران [۱۴] با استفاده از اصلاح سطح منیزیم هیدروکسید (MH) با پلی‌کربوسیلان (PCS) به تقویت بازدارندگی شعله در PE پرداختند. بازدارندگی شعله کامپوزیت PCS/MH/PE تا اندازه زیادی تقویت شده و با استفاده از MH/PCS در نسبت وزنی ۴/۲۶ مقدار ۳۵ برای LOI حاصل شد. نتایج حاصل به‌دلیل دستیابی به مقدار زیاد LOI با استفاده از کمترین مقادیر استفاده‌شده MDH در مقیاس جهانی حائز اهمیت است. دلیل این تقویت، وقوع برهم‌کنش‌های شیمیایی بین PCS و MH است. وقوع این واکنش‌ها موجب تشکیل لایه سرامیک‌مانند فشرده با پایداری گرمایی زیاد در حین تجزیه PE شده و در ادامه موجب تقویت اثر پوششی و ایجاد خواص بازدارندگی شعله مطلوب می‌شود. باتوجه به شکل ۴، به‌دلیل دستیابی به اثر پوششی قوی‌تر، نمودار سرعت گرمای آزادشده (HRR) و کل گرمای آزادشده (THR) برای PCS/MH/PE حاوی ۵۰٪ وزنی MH اصلاح‌شده، به‌ترتیب، به‌مقدار ۳۶٪ و ۲۵٪ کاهش را در مقایسه با کامپوزیت دارای همان مقدار MH اصلاح‌نشده، نشان می‌دهد.

بازدارنده‌های شعله برپایه نیتروژن

مهم‌ترین دسته از بازدارنده‌های شعله برپایه نیتروژن، مشتقات



شکل ۴- نمودار: (الف) HRR و (ب) THR برای کامپوزیت‌های PE/MH/PCS (نمونه اصلاح‌شده) و PE/MH (نمونه اصلاح‌نشده) [۱۴].

بازدارنده‌های شعله گرماتورمی

در میان کلیه سامانه‌های بازدارنده شعله، سامانه‌های گرماتورمی دارای ویژگی‌های منحصربه‌فردی همچون ایجاد دود کم در حین سوختن، سمیت کم و مقاومت در برابر چکه هستند. این ویژگی‌ها، به‌کارگیری آن‌ها را به یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای ایجاد خاصیت بازدارندگی شعله در پلی‌اولفین‌ها تبدیل کرده است [۱۹]. به‌طور کلی، سامانه‌های دارای اثر گرماتورمی دارای سه جزء منبع اسیدی، عامل تشکیل لایه زغالی و عامل پف‌زا هستند. برای دستیابی به خواص بازدارندگی شعله مناسب، کلیه سه جزء تشکیل‌دهنده این سامانه‌ها باید به‌طور یکسان در ماتریس پلیمری پراکنده شوند.

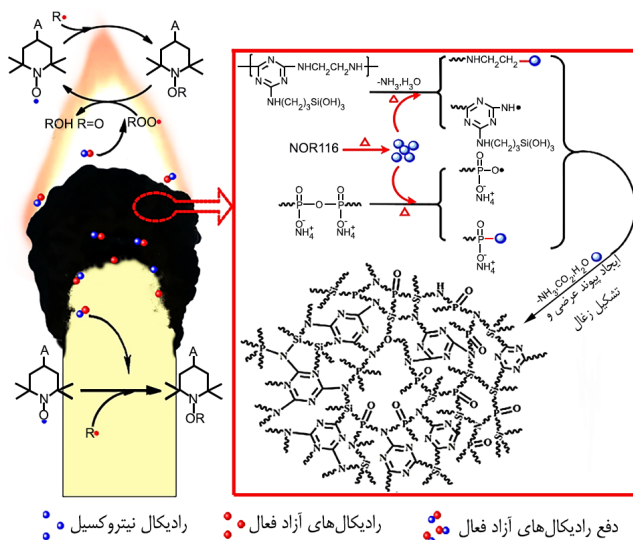
تا به امروز، مرسوم‌ترین سامانه دارای اثر گرماتورمی بی‌هالوژن به‌کار گرفته شده شامل APP، پنتااریتول (PER) و ملامین (MEL) بوده که نسبت به عملکرد سایر سامانه‌های گرماتورمی بازده مناسبی را برای پلی‌اولفین‌ها داشته است [۲۰]. از دیگر سامانه‌های دارای اثر گرماتورمی مناسب برای پلی‌اولفین‌ها می‌توان به سامانه‌های حاوی گرافیت انبساط‌پذیر (EG) اشاره کرد. Zheng و همکاران [۲۱] اثر هم‌افزایی دو سامانه گرماتورمی دی‌پنتااریتول (DPER) - ملامین پلی‌فسفات (MPP) و EG را بر خواص بازدارندگی شعله PP بررسی کردند. سازوکار احتمالی عملکرد این سامانه در شکل ۶ نشان داده شده است.

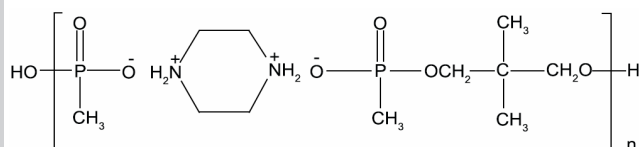
در ابتدا، آبدارشدن MPP در دمای 300°C تا 350°C انجام می‌شود که به تشکیل ملامین پیروفسفات یا MP منجر می‌شود. سپس، واکنش شیمیایی شبکه‌ای شدن بین MPP و DPER سبب تشکیل ساختاری با قابلیت استری شدن شامل گروه‌های P-O-C در دمای 350°C تا 400°C می‌شود. به واسطه این فرایند، لایه محافظ فشرده و متراکم زغالی در سطح PP پدید می‌آید. به‌طور هم‌زمان، گازهای خنثی (H_2O و NH_3) آزاد شده در حین فرایند MPP می‌توانند موجب انبساط لایه محافظ شوند. در کنار اثر انبساطی EG، این ماده به دلیل دارا بودن قابلیت ایجاد لایه‌ای فشرده و متراکم در سطح نمونه، می‌تواند به عملکرد سامانه گرماتورمی کمک کند. لایه محافظ تشکیل شده می‌تواند مانند یک پوشش فیزیکی موجب جلوگیری از نفوذ گرما و اکسیژن به ماده پلیمری شود و به دنبال آن، از لایه‌های زیرین در برابر آتش محافظت کند.

اما به‌طور تقریبی، سامانه‌های مرسوم دارای اثر گرماتورمی برای ایجاد خواص مطلوب بازدارندگی شعله به مقدار حدود ۳۰٪ وزنی در پلی‌اولفین‌ها به‌کار می‌روند که موجب کاهش خواص مکانیکی نمونه می‌شوند [۲۲، ۲۳]. در سال‌های اخیر برای کاهش این

گرماسنج مخروطی (CCT) نشان می‌دهد، کامپوزیت‌های PP/JPP و PP/JPP/IFR شامل MA-ZrP و MP-ZrP پایداری گرمایی بیشتر و رفتار بازدارندگی شعله مناسب‌تری نسبت به مکمل‌های آن‌ها (PP/JPP و PP/JPP/IFR) دارند.

تولیدکنندگان رادیکال برپایه نیتروژن، دسته جدیدی از بازدارنده‌های ضدشعله نیتروژنی را شکل می‌دهند که به‌طور محسوسی در پلی‌اولفین‌ها استفاده می‌شوند. سازوکار فعالیت این دسته از مواد ضدشعله، سازوکار جلوگیری از انتشار شعله در فاز گاز با ایجاد اثر ربایندگی رادیکال و همچنین در مواردی سازوکار تشکیل لایه زغالی در فاز جامد است. در تمام مواد شیمیایی که در مقالات مختلف جزء این دسته ذکر شده‌اند، بیشترین خواص بازدارندگی شعله به N-آلکوکسی‌آمین ممانعت‌شده (NOR) و آزوآلکان‌ها اختصاص یافته است. Lai و همکاران [۱۸] سازوکار و خاصیت هم‌افزایی ماده NOR116 را بر خواص گرمایی و بازدارندگی شعله PP همراه با سامانه گرماتورمی متشکل از APP به‌عنوان عامل تشکیل لایه زغالی و ماده سنتزی Si-MICA به‌عنوان منبع تشکیل لایه زغالی بررسی کردند. نتایج نشان داد، NOR116 به تنهایی قابلیت ایجاد خواص مناسب در پلیمر را ندارد. اما زمانی که این ماده در کنار یک سامانه گرماتورمی استفاده می‌شود، خاصیت بازدارندگی شعله بسیار مناسبی را نشان می‌دهد. در شکل ۵ چگونگی انجام این سازوکار به‌وسیله NOR116 در فاز جامد و گاز نشان داده شده است. سازوکار جلوگیری از انتشار شعله با ایجاد اثر ربایندگی رادیکال در فاز گاز و همچنین تشکیل و تقویت لایه محافظ زغالی در فاز جامد، سبب ایجاد خواص بازدارندگی شعله در پلیمر می‌شود.

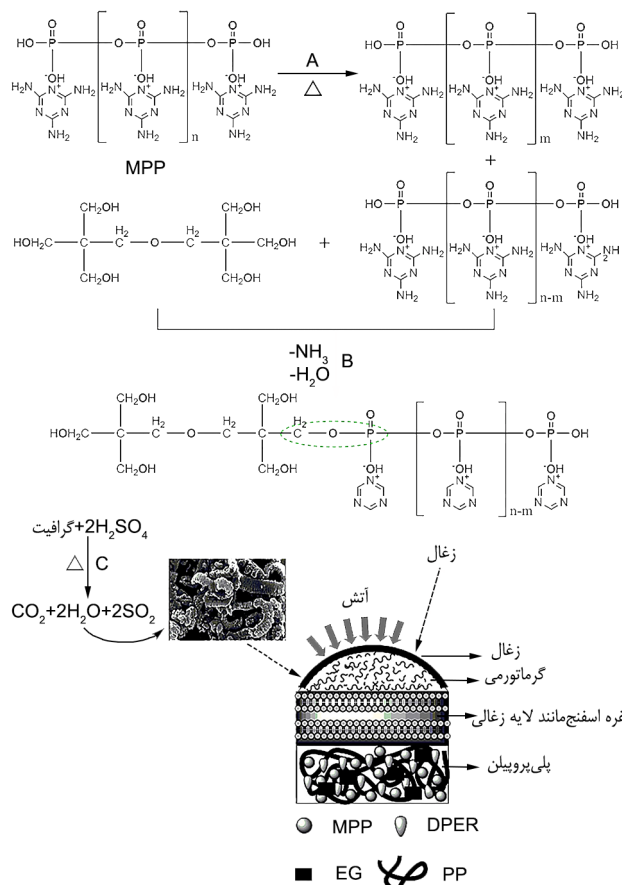




طرح ۲- ساختار شیمیایی پلی(پیرازین متیل فسفونیک اسید نئوپتیل گلیکول استر) (PPMPNG) [۲۴].

(PPMPNG) (طرح ۲) را با استفاده از متیل فسفونیک اسید، پیرازین و نئوپتیل گلیکول سنتز کردند. پایداری گرمایی این ماده و خواص بازدارندگی شعله و سازوکار آن برای PE بررسی شد. نتایج حاصل از تجزیه گرماوزنی نشان داد، PPMPNG در ابتدا موجب تقویت تجزیه و کربنی شدن مواد می‌شود. بدین وسیله مقدار لایه زغالی تشکیل شده را تقویت کرده که مانند یک لایه محافظ عمل می‌کند. بدین ترتیب، پایداری گرمایی PE در دماهای زیاد افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از آزمون CCT حاکی از کاهش درخورد توجه مقدار اوج سرعت آزاد شدن گرما (p-HRR) با افزایش PPMPNG به نمونه است.

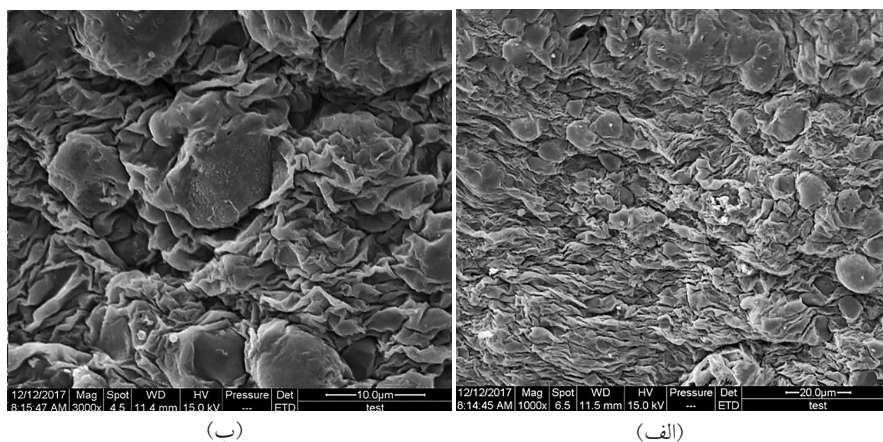
تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) از مانده لایه محافظ زغالی PE، حاوی ۲۳٪ وزنی PPMPNG در دو بزرگ‌نمایی مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. در هر دو بزرگ‌نمایی، سطح لایه محافظ تشکیل شده کاملاً فشرده بوده و هیچ‌گونه ترکی در آن دیده نمی‌شود. سطح تاخورد این لایه نقش مهمی را در ایجاد استحکام و جلوگیری از نابودی لایه به وسیله جریان گازی و گرمای آزاد شده ایفا می‌کند. همان‌طور که اشاره شد، سازوکار بازدارندگی شعله این ماده به صورت ایجاد اثر جداکنندگی بین شعله و مواد اشتعال‌زا در فاز جامد و جذب رادیکال‌های آزاد موجود در فاز گاز است. بدین ترتیب، سرعت تجزیه پلیمر کاهش می‌یابد و شدت شعله کم شده و در مواردی به طور کامل ناپدید می‌شود.



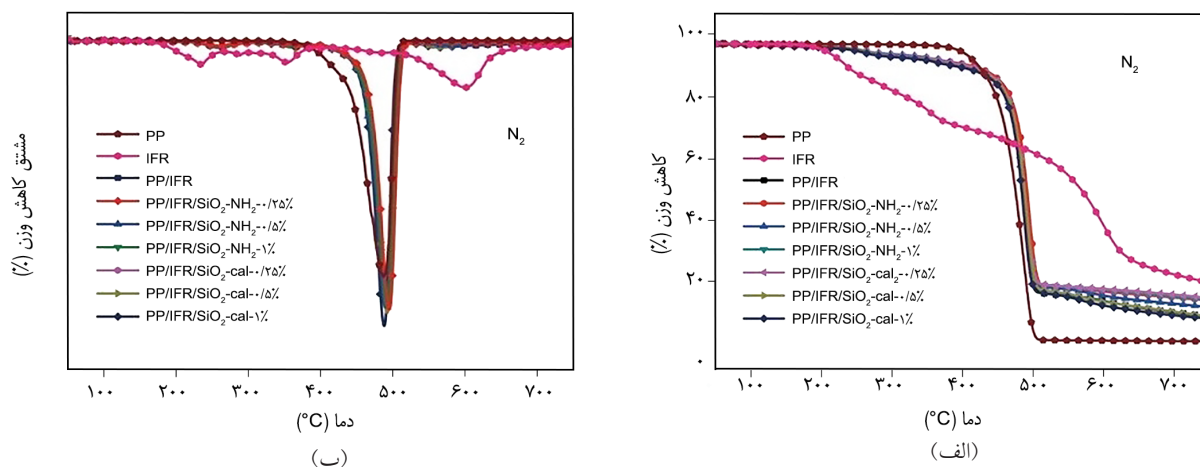
شکل ۶- سازوکار اثر هم‌افزایی دو سامانه گرماتورمی DPPE/MPP برای خواص بازدارندگی شعله PP [۲۱].

نقص، دانشمندان به سنتز سامانه‌های گرماتورمی یک جزئی روی آورده‌اند، به طوری که هر سه جزء در این سامانه‌ها می‌توانند در قالب یک ترکیب ظاهر شوند.

Xia و همکاران [۲۴] ماده دارای اثر گرماتورمی تک جزئی پلی(پیرازین متیل فسفونیک اسید نئوپتیل گلیکول استر)



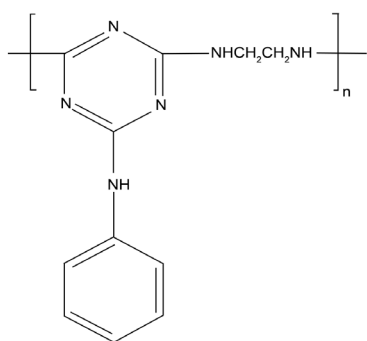
شکل ۷- تصاویر SEM برای مانده لایه محافظ زغالی PE، حاوی ۲۳٪ وزنی PPMPNG در دو بزرگ‌نمایی: (الف) ۱۰۰۰x و (ب) ۳۰۰۰x [۲۴].



شکل ۸- نمودارهای: (الف) TGA و (ب) DTG مربوط به نمونه‌های PP حاوی مقادیر مختلف $\text{SiO}_2\text{-cal}$ و $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ تحت اتمسفر نیتروژن [۲۶].

NP بوده که دلیل آن تقویت لایه پوششی تشکیل شده به واسطه وجود پیوندهای P-O-C و P-O-P است.

برای دستیابی به عملکرد بهتر نانوسیلیکا، مطالعات اخیر درباره اصلاح سطح این ماده متمرکز شده است. پژوهش‌ها نشان می‌دهند، اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با مواد آلی می‌تواند به طور موثری عملکرد بازدارندگی شعله این ماده را بهبود بخشد. Ding و همکاران [۲۶] اثر نانوسیلیکای اصلاح شده با آمین ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) را در مجاورت سامانه گرماتورمی APP/PER بر خواص بازدارندگی شعله PP بررسی کرده و نتایج را با داده‌های محاسبه شده حاصل از وجود سیلیکای اصلاح نشده ($\text{SiO}_2\text{-cal}$) مقایسه کردند. نمودارهای آزمون TGA مربوط به نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف $\text{SiO}_2\text{-cal}$ و $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ در مجاورت اتمسفر نیتروژن در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به این نمودارها $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ اثر هم‌افزایی بیشتری را با سامانه گرماتورمی APP/PER در مقایسه با $\text{SiO}_2\text{-cal}$ نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، با افزایش مقادیر نانوسیلیکا، مقدار مانده حاصل از احتراق نمونه کاهش می‌یابد.

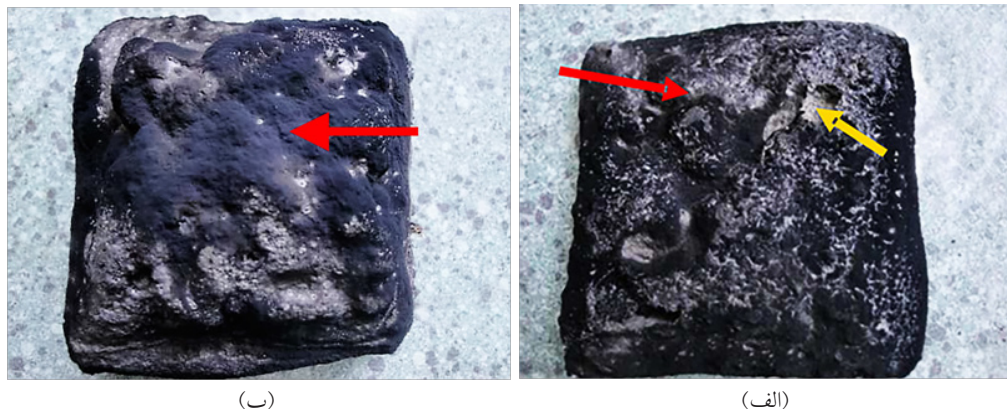


طرح ۳- ساختار شیمیایی CNCA-DA [۲۸].

بازدارنده‌های شعله بر پایه سیلیسیم

ترکیبات حاوی سیلیسیم دسته دیگری از مواد ضدشعله بی‌هالوژن هستند که در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. در مقایسه با ترکیبات حاوی فسفر و نیتروژن، ترکیبات حاوی سیلیسیم به عنوان بازدارنده‌های شعله سازگار با محیط زیست شناخته می‌شوند. از همه مهم‌تر، این مواد به دلیل دارا بودن سطح انرژی کم می‌توانند در دماهای زیاد با مهاجرت به سطح ماتریس پلیمری یک لایه محافظ از جنس سیلیکا به وجود آورند. این لایه با جلوگیری از نفوذ اکسیژن و گرما سبب بهبود خواص بازدارندگی شعله می‌شود. اگر چه برخی از مطالعات نشان می‌دهد، ترکیبات حاوی سیلیسیم، برای مثال، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (PDMS) به تنهایی نمی‌توانند اثر بازدارندگی شعله مطلوبی ایفا کنند [۲۵]. سامانه‌های بازدارنده شعله که در آن‌ها ترکیبات سیلیسیم در کنار فسفر قرار گرفته‌اند، کارایی مناسبی نشان داده‌اند. به عنوان مثال، نانوسیلیکا می‌تواند واکنش استری شدن بین APP و PER را کاتالیز کرده و به تشکیل پیوندهای P-O-P، P-O-C و سایر پیوندهای شیمیایی در حین تشکیل لایه محافظ کمک کند [۲۶].

Ye و همکاران [۲۷] اثر هم‌افزایی اسفنج سیلیکا را در کنار نیتروژن فسفات (NP) بر خواص بازدارندگی شعله PP بررسی کردند. نتایج نشان دادند، اضافه شدن اسفنج سیلیکا به مقدار کمتر از ۱٪ وزنی به نمونه سبب افزایش مقادیر LOI و گذراندن آزمون UL-94 با درجه V-0 می‌شود. نتایج حاصل از CCT نشان می‌دهد، که استفاده از مقدار مناسب اسفنج سیلیکا می‌تواند به طور کلی موجب کاهش سرعت گرمای آزاد شده (HRR) و THR شود. نتایج حاصل از تصاویر SEM و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) نشانگر اثر هم‌افزایی اسفنج سیلیکا به همراه افزودنی دارای اثر گرماتورمی



شکل ۹- عکس‌های رقمی لایه محافظ زغالی: (الف) پیش و (ب) پس از اضافه شدن ۱٪ وزنی ZB به نمونه PP/IFR [۲۸].

گرفته است [۷].

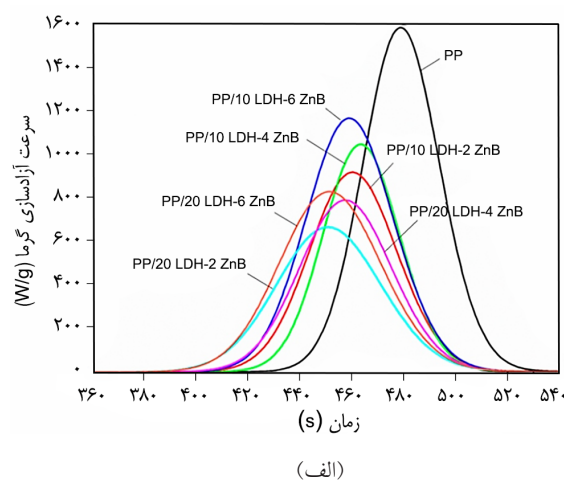
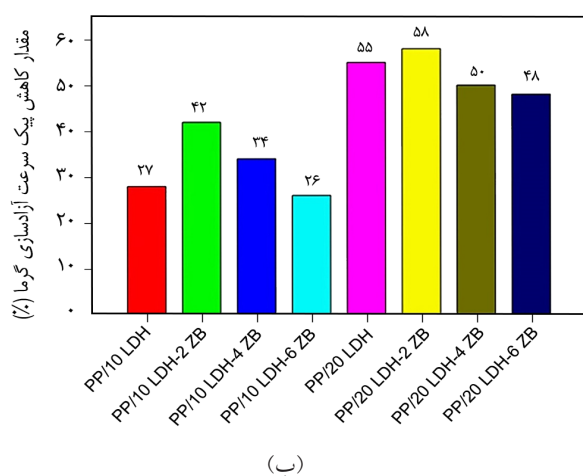
Feng و همکاران [۲۸] اثر روی بورات را بر خواص بازدارندگی شعله و پایداری گرمایی سامانه گرماتورمی برای ایجاد خاصیت بازدارندگی شعله در PP بررسی کردند. در سامانه دارای اثر گرماتورمی، APP به‌عنوان کاتالیزگر تشکیل لایه زغالی و همچنین CNCA-DA (طرح ۳) به‌عنوان ماده تشکیل‌دهنده لایه زغالی و عامل پف‌زا بوده است.

نتایج نشان داد، اضافه شدن مقادیر کم ZB به ماده، موجب افزایش LOI و کاهش تجزیه سامانه در آزمون CCT می‌شود. با افزودن ۱٪ وزنی ZB به سامانه گرماتورمی، مقادیر LOI از ۲۷/۱٪ به ۳۰/۷٪ افزایش یافت. شکل‌های ۹-الف و ب عکس‌های رقمی لایه محافظ زغالی را به‌ترتیب پیش و پس از اضافه شدن ۱٪ وزنی ZB به نمونه، نشان می‌دهد. با توجه به این عکس‌ها و نتایج حاصل از SEM، از دیدگاه شکل‌شناسی، ZB می‌تواند موجب

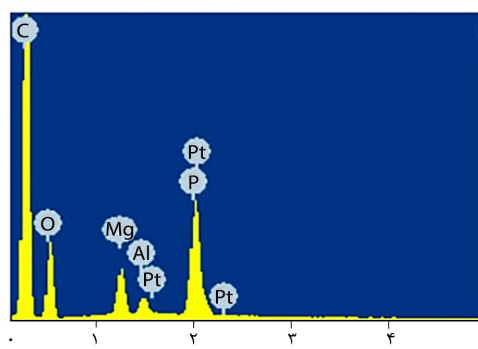
این موضوع به‌طور واضح نشانگر اثر هم‌افزایی نانوذرات سیلیکا و سامانه گرماتورمی تنها در مجاورت مقادیر کم از این نانوذره است.

بازدارنده‌های شعله برپایه بور

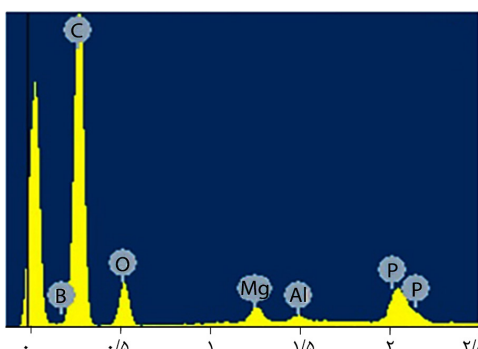
بازدارنده‌های شعله برپایه بور از زیرمجموعه بازدارنده‌های معدنی به حساب می‌آیند. این بازدارنده‌ها، به دلیل خواص منحصر به فرد آن‌ها نظیر تقویت و پایداری‌کنندگی پوشش محافظ زغالی، جلوگیری از چکه مواد مذاب پلیمری و اکسایش لایه محافظ، ایجاد خاصیت ضدگسترش آتش در ماتریس پلیمری، دارا بودن خواص هم‌افزایی بین نیتروژن، فسفر و ترکیبات سیلیسیمی و همچنین آزادسازی مقادیر بسیار زیادی آب در حین تجزیه، به‌طور جداگانه بررسی می‌شوند. مهم‌ترین و پرکاربردترین عضو این دسته روی بورات (ZB) است که به دلیل سازگاری مناسب با محیط زیست و قابلیت ترکیب با پلیمر در دماهای فرایند زیاد، مورد توجه بسیار قرار



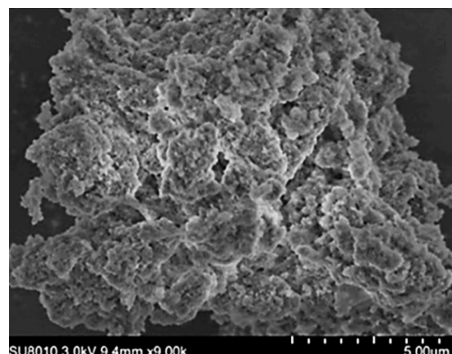
شکل ۱۰- نمودار: (الف) HRR و (ب) کاهش p-HRR برای PP و نانوکامپوزیت‌های PP/APP-LDH/ZB [۲۹].



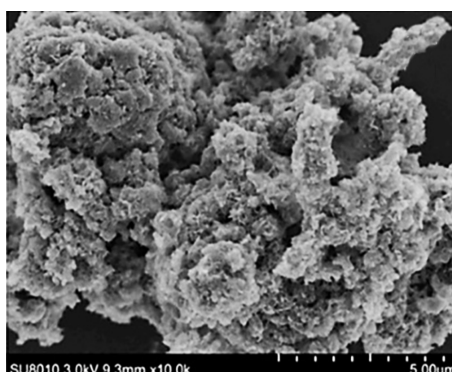
(ب)



(ت)



(الف)



(پ)

شکل ۱۱- تصاویر SEM-EDS از مانده پس از احتراق: (الف) و (ب) کامپوزیت PP حاوی ۲۰٪ وزنی APP-LDH و (پ) و (ت) همان کامپوزیت به همراه ۲٪ وزنی ZB [۲۹].

از سوختن نشان داده شده است. در حین تجزیه، APP موجود در LDH به عنوان عامل آب‌زدا عمل می‌کند که می‌تواند با PP وارد واکنش شده و با تجزیه آن موجب تشکیل لایه محافظ شامل کربیدها و اکسیدهای فسفری یا فسفریک‌اسید در سطح نمونه شود. پس از اضافه شدن ZB به کامپوزیت PP/APP-LDH، لایه کربنی شکل گرفته با تجزیه گرمایی APP می‌تواند با ماده شیشه‌ای تشکیل شده با تجزیه ZB واکنش دهد که موجب تقویت لایه محافظ تشکیل شده می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، کارایی و سازوکار عملکرد بازدارنده‌های بی‌هالوزن برای سامانه‌های پلی‌اولفینی بررسی شدند. نتایج مطالعات پژوهشگران نشان داد، مهم‌ترین بازدارنده‌های شعله برپایه فسفر شامل گروه نمک‌های فسفری آمین اسید هستند که از این دسته می‌توان به آمونیوم و ملامین پلی‌فسفات اشاره کرد. بازدارنده‌های شعله برپایه فسفر با تشکیل لایه سدگر در فاز جامد و جلوگیری

باقی ماندن فسفر و اکسیژن بیشتر در نمونه شود و با مشارکت بور در واکنش‌های اتصال، لایه زغالی متراکم و فشرده‌تری در سطح پلیمر تشکیل شود. وجود لایه محافظ سبب جلوگیری از نفوذ اکسیژن و گرما به لایه‌های زیرین می‌شود.

Gao و همکاران [۲۹] اثر هیدروکسید لایه‌ای دوگانه (LDH) حاوی مواد بین‌لایه‌ای APP و ZB را بر خواص بازدارندگی شعله PP بررسی کردند. با توجه به شکل ۱۰، مقدار p-HRR پس از اضافه شدن ۱۰ و ۲۰٪ وزنی APP-LDH به ترتیب ۲۷ و ۵۵٪ کاهش یافت که در مقایسه با نمونه شامل LDH حاوی ترکیب بین‌لایه‌ای کربنات ($\text{CO}_3\text{-LDH}$)، ۶۳٪ افزایش داشته است. تنها پس از افزودن ۲٪ وزنی ZB در سامانه حاوی ۲۰٪ وزنی APP-LDH، مقدار p-HRR تا ۵۸٪ کاهش یافت. نتایج حاصل از آزمون TGA نشان می‌دهد، اضافه شدن APP-LDH و ZB به طور محسوسی موجب افزایش دما در زمان ۵۰٪ کاهش وزن نمونه ($T_{50\%}$) و تشکیل لایه زغالی شده است. در شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی مجهز به تجزیه پرتوایکس با انرژی پاشنده (SEM-EDS) از مانده زغالی کامپوزیت PP حاوی ۲۰٪ وزنی APP-LDH و همان کامپوزیت به همراه ۲٪ وزنی ZB پس

مثال PDMS، به‌تنهایی نمی‌تواند اثر بازدارندگی شعله مطلوبی در پلی‌اولفین‌ها ایجاد کنند. به‌جز در مواردی که این ترکیبات در کنار عوامل هم‌افزا یا بازدارنده‌های شعله فسفردار استفاده شوند. بازدارنده‌های شعله برپایه بور از زیرمجموعه بازدارنده‌های معدنی به حساب می‌آیند. پرکاربردترین عضو این دسته ZB است که به‌دلیل سازگاری مناسب با محیط زیست و قابلیت ترکیب با پلیمر در دماهای فرایندی زیاد، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بازدارنده‌های شعله برپایه بور نیز به‌تنهایی قابلیت ایجاد خواص بازدارندگی شعله مناسب در پلی‌اولفین‌ها را ندارند. بدین منظور، برای بهره‌گیری از خواص هم‌افزایی، در کنار سایر بازدارنده‌های شعله استفاده می‌شوند. سامانه‌های دارای اثر گرماتورمی به‌دلیل ایجاد دود کم در حین سوختن، سمیت کم و مقاومت در برابر چکه، از مناسب‌ترین روش‌ها برای ایجاد خاصیت بازدارندگی شعله در پلی‌اولفین‌ها به‌شمار می‌آیند. مرسوم‌ترین سامانه دارای اثر گرماتورمی بی‌هالوژن به‌کار گرفته شده شامل PER، APP و MEL است. این سامانه‌ها با تشکیل لایه محافظ زغالی از ورود گرما و اکسیژن به ماتریس پلیمر جلوگیری می‌کنند. با بهره‌گیری از خواص هم‌افزایی این سامانه‌ها در کنار هریک از بازدارنده‌های شعله بی‌هالوژن، خواص ضدشعله مناسب‌تری برای پلی‌اولفین‌ها ایجاد می‌شود.

از انتشار شعله در فاز گاز باعث ایجاد خواص ضدشعله در سامانه‌های پلیمری می‌شوند. اما این دسته از مواد به‌تنهایی کارایی مناسبی برای ایجاد خواص ضدشعله در پلی‌اولفین‌ها ندارند. از پرکاربردترین بازدارنده‌های شعله معدنی می‌توان به ATH و MH اشاره کرد. بازدارنده‌های شعله معدنی با به‌کارگیری سازوکار چاه گرمایی سبب افزایش خواص بازدارندگی شعله در پلیمر می‌شوند. به‌منظور دست‌یابی به خواص ضدشعله مطلوب، لازم است تا این مواد در مقادیر وزنی زیاد استفاده شوند. این کار، سبب کاهش خواص فیزیکی-مکانیکی محصول نهایی می‌شود. از مهم‌ترین بازدارنده‌های شعله برپایه نیتروژن مشتقات آمونیاک، ملامین و تولیدکنندگان رادیکال برپایه نیتروژن هستند. سازوکار عملکرد این دسته از مواد ضدشعله، تجزیه گرماگیر همراه با آزادسازی مقادیر زیادی از گازهای اشتعال‌ناپذیر مانند نیتروژن و آمونیاک است. تولیدکنندگان رادیکال برپایه نیتروژن دسته جدیدی از بازدارنده‌های ضدشعله نیتروژنی را تشکیل می‌دهند که کارایی مناسبی را برای ایجاد خواص ضدشعله در پلی‌اولفین‌ها دارند. NOR و آزوالکان‌ها از مهم‌ترین اعضای این دسته هستند. ترکیبات حاوی سیلیسیم به‌دلیل دارابودن سطح انرژی کم، قابلیت ایجاد لایه محافظ از جنس سیلیکا را در دماهای زیاد با مهاجرت به سطح ماتریس پلیمری دارند. این لایه با جلوگیری از نفوذ اکسیژن و گرما سبب بهبود خواص بازدارندگی شعله می‌شود. ترکیبات حاوی سیلیسیم، برای

مراجع

1. Sabet M., Hassan A., and Ratnam C.T., Effect of Zinc Borate on Flammability/Thermal Properties of Ethylene Vinyl Acetate Filled with Metal Hydroxides, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **32**, 1122-1128, 2013.
2. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets Set*, Spalding M.A. and Chatterjee A. (Eds.), John Wiley and Sons, New York, 1350-1410, 2017.
3. Lu K., Ye L., Liang Q., and Li Y., Selectively Located Aluminum Hydroxide in Rubber Phase in a TPV: Towards to a Halogen-Free Flame Retardant Thermoplastic Elastomer with Ultrahigh Flexibility, *Polym. Compos.*, **36**, 1258-1265, 2015.
4. Wang J., Wang L., and Xiao A., Recent Research Progress on the Flame-Retardant Mechanism of Halogen-Free Flame Retardant Polypropylene, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **48**, 297-302, 2009.
5. Liang B., Hong X., Zhu M., Gao C., Wang C., and Tsubaki N., Synthesis of Novel Intumescent Flame Retardant Containing Phosphorus, Nitrogen and Boron and Its Application in Polyethylene, *Polym. Bull.*, **72**, 2967-2978, 2015.
6. Duquesne S., Fontaine G., Cérin-Delaval O., Gardelle B., Tricot G., and Bourbigot S., Study of the Thermal Degradation of an Aluminium Phosphinate-Aluminium Trihydrate Combination, *Thermochim. Acta*, **551**, 175-183, 2013.
7. *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, Morgan A.B. and Wilkie C.A. (Eds.), John Wiley and Sons, New York, 400-440, 2014.
8. *Advances in Fire Retardant Materials*, Horrocks A.R. and Price D. (Eds.), Woodhead, England, 624, 2008.

9. Van der Veen I. and de Boer J., Phosphorus Flame Retardants: Properties, Production., Environmental Occurrence, Toxicity and Analysis, *Chemosphere*, **88**, 1119-1153, 2012.
10. Scharfel B., Phosphorus-Based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development?, *Materials*, **3**, 4710-4745, 2013.
11. Wang D.K., He H., and Yu P., Flame-Retardant and Thermal Degradation Mechanism of Low-Density Polyethylene Modified with Aluminum Hypophosphite and Microencapsulated Red Phosphorus, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 43225-43235, 2016.
12. Elbasuney S., Novel Multi-Component Flame Retardant System Based on Nanoscopic Aluminium-Trihydroxide (ATH), *Powder Technol.*, **305**, 538-545, 2017.
13. Pan Y., Han L., Guo Z., and Fang Z., Improving the Flame-Retardant Efficiency of Aluminum Hydroxide with Fullerene for High-Density Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 44551-44560, 2017.
14. Wang C., Wang Y., and Han Z., Enhanced Flame Retardancy of Polyethylene/Magnesium Hydroxide with Polycarbosilane, *Sci. Rep.*, **8**, 1-10, 2018.
15. Stark N.M., White R.H., Mueller S.A., and Osswald T.A., Evaluation of Various Fire Retardants for Use in Wood Flour-Polyethylene Composites, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1903-1910, 2010.
16. Farag Z.R., Friedrich J.F., and Krüger S., Adhesion Promotion of Thick Fire-Retardant Melamine Polymer Dip-Coatings at Polyolefin Surfaces by Using Plasma Polymers, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **28**, 2113-2132, 2014.
17. Liu D., Cai G., Wang J., Tan X., Lu H., Zhang S., and Dai Q., Thermal and Flammability Performance of Polypropylene Composites Containing Melamine and Melamine Phosphate-Modified α -type Zirconium Phosphates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40254-40262, 2014.
18. Lai X., Qiu J., Li H., Zhou R., Xie H., and Zeng X., Thermal Degradation and Combustion Behavior of Novel Intumescent Flame Retardant Polypropylene with N-alkoxy Hindered Amine, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **120**, 361-370, 2016.
19. Lai X., Tang S., Li H., and Zeng X., Flame-Retardant Mechanism of a Novel Polymeric Intumescent Flame Retardant Containing Caged Bicyclic Phosphate for Polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, **113**, 22-31, 2015.
20. Wang D.-Y., Liu Y., Wang Y.-Z., Artiles C.P., Hull T.R., and Price D., Fire Retardancy of a Reactively Extruded Intumescent Flame Retardant Polyethylene System Enhanced by Metal Chelates, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1592-1598, 2007.
21. Zheng Z., Liu Y., Zhang L., and Wang H., Synergistic Effect of Expandable Graphite and intumescent Flame Retardants on the Flame Retardancy and Thermal Stability of Polypropylene, *J. Mater. Sci.*, **51**, 5857-5871, 2016.
22. Deng C., Zhao J., Deng C.-L., Lv Q., Chen L., and Wang Y.-Z., Effect of Two Types of Iron MMTs on the Flame Retardation of LDPE Composite, *Polym. Degrad. Stab.*, **103**, 1-10, 2014.
23. Nie S., Zhang M., Yuan S., Dai G., Hong N., and Song L., Thermal and Flame Retardant Properties of Novel Intumescent Flame Retardant Low-Density Polyethylene (LDPE) Composites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **109**, 999-1004, 2012.
24. Xia S., Zhang Z., Leng Y., Li B., and Xu M., Synthesis of a Novel Mono-Component Intumescent Flame Retardant and Its High Efficiency for Flame Retardant Polyethylene, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **134**, 632-640, 2018.
25. Song S., Ma J., Cao K., Chang G., Huang Y., and Yang J., Synthesis of a Novel Dicyclic Silicon-/Phosphorus Hybrid and Its Performance on Flame Retardancy of Epoxy Resin, *Polym. Degrad. Stab.*, **99**, 43-52, 2014.
26. Ding S., Liu P., Gao C., Wang F., Ding Y., and Zhang S., Synergistic Effect of Cocondensed Nanosilica in Intumescent Flame-Retardant Polypropylene, *Polym. Adv. Technol.*, **30**, 1116-1125, 2019.
27. Ye L., Wu Q., and Qu B., Synergistic Effects of Fumed Silica on Intumescent Flame-Retardant Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 3508-3515, 2010.
28. Feng C., Zhang Y., Liang D., Liu S., Chi Z., and Xu J., Influence of Zinc Borate on the Flame Retardancy and Thermal Stability of Intumescent Flame Retardant Polypropylene Composites, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **115**, 224-232, 2015.
29. Gao Y., Wang Q., and Lin W., Ammonium Polyphosphate Intercalated Layered Double Hydroxide and Zinc Borate as Highly Efficient Flame Retardant Nanofillers for Polypropylene, *Polymers*, **10**, 1114-1127, 2018.