

Flame Retardancy of Epoxy Resin: A Review

I. Microfiller Flame Retardants

Mahdis Hesami*, Rouhollah Bagheri, Mahmood Masoomi
Polymer Group, Chemical Engineering Department, Isfahan University of Technology,
Isfahan, Iran

Received: 6 December 2012, Accepted: 21 January 2013

Abstract

This review summarizes the main features to make flame retardant epoxy resins. Because of a wide range of available flame retardant fillers, the article has been divided into two parts. In part I, an account on the combustion of epoxy resin is given and then, the flame retardancy mechanisms are presented and finally the microfiller flame retardants are being discussed. Conventional flame retardants such as inorganic fillers have low efficiency at low loadings and it is necessary to load the fillers to a very high concentration which in turn drastically reduces the bulk mechanical properties of the resin. On the other hand the halogenated flame retardants have high efficiency but release toxic gases during combustion. In recent years, environment friendly products such as 'green flame retardants' have received considerable attention. The main purpose of this article is to introduce microfillers which are used to make epoxy resin flame retardants, with their mechanistic features and some aspects of their advantages and disadvantages.

Key Words

flame retardancy,
epoxy resin,
combustion,
micro filler,
halogenated flame retardant

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.hesami@ce.iut.ac.ir

بسپارش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال دوم، شماره ۴

صفحه ۶۰-۴۹، ۱۳۹۱

ISSN: 2252-0449

مروری بر بازدارندگی شعله در رزین اپوکسی - قسمت اول: ریزپرکننده‌های بازدارنده شعله

محدث حسامی*، روح الله باقری، محمود معصومی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه پلیمر، صندوق پستی ۸۴۱۵۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۹/۱۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۲

در این مقاله، مواد مختلفی که برای بازدارندگی شعله رزین اپوکسی به کار می‌روند، مرور می‌شود. به علت گستردگی موضوع، مطالب در دو قسمت ارائه می‌شود. در قسمت اول، ابتدا احتراق اپوکسی بررسی می‌شود. سپس، سازوکارهای کلی بازدارندگی شعله بررسی و در نهایت مواد مختلفی که در این باره در رزین اپوکسی به کار می‌روند، ارائه می‌شود. مواد بازدارنده شعله معمولی مثل مواد معدنی، معمولاً باید با درصد زیاد در پلیمر به کار روند. بنابراین ممکن است، مقدار زیاد آنها سبب افت خواص مکانیکی پلیمر شوند. مواد هالوژن‌دار نیز گرچه بازده زیادی دارند، اما در حین سوختن مواد سمی آزاد می‌کنند. امروزه استفاده از مواد بازدارنده موسوم به مواد سبز متداول شده است. این مواد، معایب مواد معمولی را ندارند. در این مقاله، انواع ریزپرکننده‌های به کار رفته برای بازدارندگی شعله در رزین اپوکسی، سازوکار عمل و معایب و مزایای آنها بررسی می‌شود.

چکیده



محدث حسامی



روح الله باقری



محمود معصومی

واژگان کلیدی

بازدارندگی شعله،
رزین اپوکسی،
احتراق،
ریزپرکننده،
بازدارنده شعله هالوژن‌دار

مقدمه

خواص مناسب پلیمرها از جمله وزن کم و فرایندپذیری آسان سبب شده است که استفاده از آنها روز به روز گسترش یابد. رزین‌های اپوکسی دسته‌ای از پلیمرها هستند که خواص خوبی مانند چسبندگی لیف به رزین، عملکرد مکانیکی خوب، مقاومت الکتریکی و شیمیایی و جمع‌شوندگی کم در حین پخت دارند. استفاده از رزین‌های اپوکسی در پوشش‌ها و کامپوزیت‌ها در صنایع مختلف از جمله صنایع نظامی (غلاف و پوشش موشک‌ها و صنایع تانک‌ها)، صنایع هوایی (سکان هواپیما و پوشش بال) و صنایع خودروسازی متداول است. از عیوب رزین‌های اپوکسی ضعیف آنها در برابر شعله است. با توجه به این محدودیت و همچنین نیاز روزافزون به افزایش ضریب امنیت مواد، استفاده از ترکیبات بازدارنده شعله در رزین‌های اپوکسی ضروری به نظر می‌رسد.

بازدارنده شعله به ترکیبی گفته می‌شود که سرعت احتراق و تخریب پلیمر و نیز مقدار دود آزاد شده را کاهش دهد. ترکیبات بازدارنده شعله به‌کار رفته در رزین‌های اپوکسی متفاوت‌اند. در ابتدا از ترکیبات هالوژن‌دار مثل ترکیبات بر پایه کلر یا بروم استفاده می‌شد که مواد سمی آزاد می‌کردند. یک دسته از این مواد، ترکیبات پایه فسفوری هستند که مشکل مهاجرت به سطح را دارند. دسته دیگر ترکیب‌ها، ترکیبات گرماتورمی (intumescent) هستند. این مواد نیز مشکل جذب رطوبت و واکنش با دی‌اکسید کربن را دارند. ترکیبات گرماتورمی دسته جدیدی از بازدارنده‌های شعله هستند که یک سپر کربنی در برابر شار گرمایی ایجاد می‌کنند. ابتدا ماده جامد شروع به ذوب کرده و انرژی گرمایی را جذب می‌کند. سپس، حالت گرانروکشسانی در ماده ایجاد شده که موجب حبس گازهای متصاعد شده می‌شود. این مواد شروع به انبساط کرده و رشد می‌کنند. از این جهت به آنها گرماتورمی گفته می‌شود.

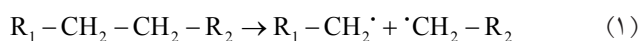
احتراق اپوکسی

واکنش احتراق دو عامل را شامل می‌شود:

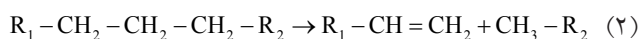
- ۱- یک یا چند ماده اشتعال‌پذیر (ماده کاهنده) و
 - ۲- جزء احتراقی (ماده اکسنده) که معمولاً اکسیژن هواست.
- فرایند احتراق با افزایش دما آغاز می‌شود. دما تا حدی بالا می‌رود که پیوندهای پلیمری می‌شکنند و اجزای فرار ایجاد شده درون هوا نفوذ می‌کنند. در این حالت یک ترکیب گازی قابل احتراق ایجاد می‌شود که سوخت نامیده می‌شود. این ترکیب گازی می‌تواند در دمای خودافروزش (auto-ignition) مشتعل شود. دمایی که در آن انرژی فعال‌سازی لازم برای احتراق فراهم می‌شود

یا اگر منبع خارجی مثل جرقه یا شعله وجود داشته باشد، در دمای کمتر مشتعل شود، نقطه اشتعال (flash point) نامیده می‌شود [۱]. فرایند احتراق بسیار پیچیده است و شامل تعداد زیادی واکنش و پدیده‌های انتقال می‌شود. تخریب گرمایی پلیمر (شکست پیوند کووالانت) فرایندی گرماگیر است و احتیاج به انرژی دارد. مقدار این انرژی باید بیشتر از انرژی شکست پیوندها (C-C) باشد. سازوکار تخریب وابسته به انرژی شکست ضعیف‌ترین پیوند و همچنین وجود یا عدم وجود اکسیژن است. به عبارت دیگر، تخریب می‌تواند اکسایشی یا غیراکسایشی باشد. تخریب گرمایی غیراکسایشی (پیرولیز) به‌وسیله دما و شکست زنجیر آغاز می‌شود. شکست زنجیر می‌تواند به دو شکل انجام شود:

۱- تشکیل رادیکال آزاد:



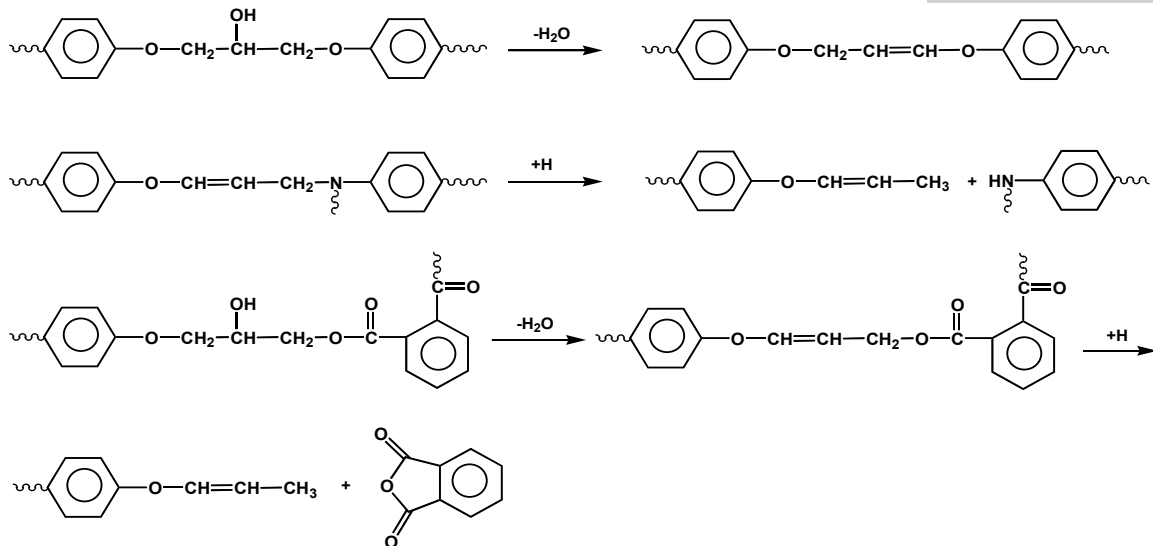
۲- مهاجرت اتم هیدروژن و تشکیل دو مولکول پایدار که یکی از آنها پیوند دوگانه کربن-کربن دارد:



در شرایط اکسایش گرمایی، پلیمر با اکسیژن هوا واکنش می‌دهد و ترکیباتی مثل کربوکسیلیک اسید، الکل، کتون و آلدهید می‌سازد. تخریب گرمایی رزین اپوکسی با حذف آب از گروه الکل نوع دوم آغاز می‌شود. این سازوکار یک راه معمول برای تخریب رزین اپوکسی است که پیوندهای ضعیف غیراشباع در موقعیت β ایجاد می‌کند و اولین شکست زنجیر را در اتصالات آلایل-آمین و آلایل-اتر دامن می‌زند. با افزایش دما، ابتدا پیوندهای اشباع آلکیل-اتر و آلکیل کربن-کربن شکسته شده و در دمای بیش از $365^{\circ}C$ اتصالات پایدار آلکیل-آریل تشکیل می‌شوند [۲]. طرح ۱، واکنش‌های شکست زنجیر اپوکسی را نشان می‌دهد.

بر طبق بررسی‌های به‌عمل آمده، مشاهده شده است که پیوندهای آلایل-اتر از لحاظ گرمایی از پیوندهای آلایل آمین پایدارترند. بنابراین، اپوکسی‌های پخت شده با انیدرید از لحاظ گرمایی نسبت به اپوکسی‌های پخت شده با آمین پایدارترند. از طرفی، اپوکسی‌های پخت شده با آمین‌های آروماتیک استخلاف شده در موقعیت متا نسبت به آمین‌های استخلاف شده در موقعیت پارا، از لحاظ گرمایی پایدارترند [۳].

سازوکار اکسایش گرمایی رزین اپوکسی در مقالات عمده‌تا به سه



طرح ۱- واکنش‌های شکست زنجیر رزین اپوکسی [۲].

اکسیژن و گرما. نبود هر یک سبب از این عوامل سبب توقف احتراق می‌شود. بنابراین، با روش‌های زیر می‌توان مانع از احتراق شد:

- کاهش گرمای در دسترس برای پلیمر،
- حداقل کردن گرمای آزاد شده، رادیکال‌های آزاد و ترکیبات فرار اشتعال‌پذیر حاصل از تخریب پلیمر،
- جلوگیری از نفوذ اکسیژن یا هوا به شعله و
- کاهش گرمای بازگشتی به پلیمر برای جلوگیری از ادامه تخریب آن.

سازوکارهای کنترل شعله می‌توانند در دو فاز گاز، سازوکارهای فاز گاز (سازوکارهای فاز گاز) و فاز جامد (سازوکارهای فاز متراکم)، عمل کنند. سازوکار فاز گازی بر مبنای به دام انداختن رادیکال‌های آزاد، از نوع شیمیایی است.

برخی از مواد بازدارنده شعله مقدار زیادی گازهای غیرقابل سوختن تولید می‌کنند. این مسئله سبب رقیق شدن گازهای اشتعال‌پذیر می‌شود. گاهی این گازها گرماگیراند و با جذب گرما دما را کاهش می‌دهند. این امر سوختن را آهسته می‌کند سرانجام ممکن است منجر به خاموش شدن شعله شود. این سازوکار، از نوع فاز گازی فیزیکی است. برخی مواد بازدارنده شعله تقریباً منحصراً به شکل فیزیکی عمل می‌کنند، اما هیچ ماده بازدارنده شعله تنها به شکل شیمیایی عمل نمی‌کند [۵]. سازوکارهای شیمیایی همیشه با یک یا چند سازوکار فیزیکی، نظیر تجزیه گرماگیر یا رقیق کردن سوخت همراه‌اند.

روش گزارش شده است [۳]:

الف- حمله اکسیژن به گروه متیلن،

ب- اکسایش کربن نوع سوم در قسمت آلیفاتیک زنجیر و

ج- حمله اکسیژن به اتم نیتروژن در اپوکسی‌های پخت شده با آمین.

هر یک از این سازوکارها منجر به تشکیل گروه کربونیل می‌شوند که در ادامه سبب تخریب و شکست زنجیر می‌شود. برای بیشتر انواع رزین‌های اپوکسی، تخریب به علت واکنش‌های تصادفی شکست زنجیر در محدوده دمایی $380-450^{\circ}\text{C}$ رخ می‌دهد. در اپوکسی‌های پخت شده با آمین یا آمید، اتصالات نیتروژنی، انرژی شکست کمتری نسبت به اتصالات اتری و استری دارند و بنابراین شکست زنجیر در پیوند C-N رخ می‌دهد.

واکنش‌های شکست، حدود $90-80\%$ پلیمر اصلی را تخریب می‌کنند. حاصل این تخریب، حدود صد ترکیب فرار مانند فنول‌های آلکیل‌دار، مشتقات اترهای آروماتیک و سایر گونه‌های آلی است. این ترکیبات منبع سوختی برای تخریب کامل اپوکسی ایجاد می‌کنند. حدود $20-10\%$ پلیمر اصلی به زغال متخلخل تبدیل شده و در هوا در دمای بیش از 550°C اکسید می‌شود. مقدار زیاد ترکیبات فرار اشتعال‌پذیر تولید شده در واکنش‌های تخریب، دلیل اصلی ضعف اپوکسی در برابر شعله است [۴].

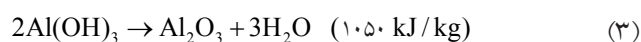
سازوکار بازدارندگی شعله

برای احتراق مواد پلیمری سه عامل لازم است: منبع سوخت،

رقیق شدن گازهای ناشی از احتراق نیز می‌شود. بازده پرکننده‌های معدنی خیلی کم است و لازم است درصدهای زیادی (>۶۰٪) از آنها به کار رود. این موضوع سبب تضعیف خواص مکانیکی رزین می‌شود.

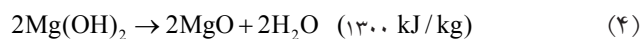
هیدروکسیدهای فلزی

این پرکننده‌ها به شکل گرماگیر تخریب شده و آب آزاد می‌کنند. دو نوع معمول از این پرکننده‌ها آلومینیم تری هیدروکسید و منیزیم دی هیدروکسید هستند. آلومینیم تری هیدروکسید یکی از ارزان‌ترین بازدارنده‌های شعله مصرفی است و بیشترین حجم استفاده را دارد. این ماده آلومینیم هیدروکسید متبلور است که دارای سه مولکول آب ترکیب شده به حالت شیمیایی است. آلومینیم تری هیدروکسید در دمای ۱۸۰-۲۰۰°C تخریب می‌شود و آب و آلومینا حاصل می‌شود:



این واکنش اولاً سبب می‌شود تا لایه محافظ و عایق آلومینا ایجاد شود. ثانیاً به علت گرماگیر بودن واکنش، پلیمر خنک می‌شود. همچنین، بخار آب گازهای قابل احتراق را رقیق می‌کند و لایه گازی محافظ ایجاد می‌کند [۶]. برای بهبود عملکرد آلومینیم تری هیدروکسید، درجه‌های مختلفی از این ماده با اصلاح کننده‌های سطح ارائه شده‌اند که باعث افزایش قابلیت انطباق ماده با ماتریس پلیمری می‌شوند و به توزیع پذیری کامل پرکننده کمک می‌کنند [۳].

منیزیم دی هیدروکسید نیز مانند آلومینیم تری هیدروکسید عمل می‌کند، اما تخریب آن در دمای بیش از ۳۰۰°C رخ می‌دهد:



از منیزیم دی هیدروکسید به شکل نانوذرات هم می‌توان استفاده کرد. این نانوذرات را می‌توان با روش‌های مختلفی مثل فن سل - ژل، واکنش هیدروترمال یا به وسیله رسوب‌گیری از نمک منیزیم با محلول قلیایی تولید کرد [۷]. استفاده از نانو پرکننده‌ها به جای ریز پرکننده‌ها سبب می‌شود به درصد کمتری از پرکننده احتیاج باشد.

هیدروکسی کربنات

تمام کربنات‌ها در دماهای خیلی زیاد، گاز کربن دی‌اکسید آزاد می‌کنند. اما، فقط کلسیم و منیزیم کربنات در دمای زیر ۱۰۰۰°C

فاز متراکم به پلیمر در حالت جامد یا مذاب مربوط می‌شود. سازوکارهای بازدارندگی شعله در فاز متراکم عبارتند از:

- رقیق کردن مقدار مواد آلی قابل سوختن با افزودن ذرات پرکننده بی‌اثر.

- کاهش دمای کامپوزیت با افزودن پرکننده که به عنوان یک چاه گرمایی عمل می‌کند.

- کاهش دما با افزودن پرکننده‌هایی که به شکل گرماگیر تجزیه می‌شوند و آب یا محصولات غیرقابل سوختن با ظرفیت گرمایی ویژه زیاد تولید می‌کنند.

- افزایش حلقه‌های آروماتیک ماتریس پلیمری که سبب می‌شود، پلیمر پس از تجزیه یک لایه زغال کربنی عایق تولید کند [۴].

زغال، اشتعال‌پذیری را به‌روشن‌های مختلف کاهش می‌دهد. نخست اینکه، زغال به عنوان یک لایه عایق گرمایی عمل می‌کند زیرا رسانایی گرمایی زغال از ماده کامپوزیتی کمتر است. هرچه رسانایی کمتر شود، گرمای انتقال یافته به پلیمر موجود در زیر لایه زغالی و سرعت واکنش تجزیه کاهش می‌یابد. همچنین، زغال با محدود کردن رسیدن اکسیژن اتمسفر به پلیمر در حال تجزیه، خاصیت مقاومت در برابر اشتعال را بهبود می‌بخشد و سرعت سوختن را کاهش می‌دهد. افزون بر این، زغال به عنوان یک مانع در برابر جریان مواد فرار از ناحیه در حال تجزیه نیز عمل می‌کند و گسترش شعله و آزادسازی گرما را کاهش می‌دهد. در حقیقت، زغال به عنوان یک مانع فیزیکی در برابر نفوذ اکسیژن و گرما به پلیمر عمل کرده و از ادامه تخریب آن جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، زغال مانع رسیدن ترکیبات فرار اشتعال‌پذیر حاصل از تخریب گرمایی پلیمر به فاز گازی نیز می‌شود [۴].

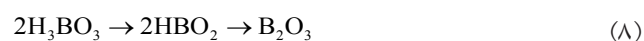
مواد بازدارنده شعله برای رزین اپوکسی

مواد بازدارنده شعله معدنی

این مواد به شکل پرکننده به ماده پلیمری اضافه می‌شوند و با رقیق کردن گازهای اشتعال‌پذیر ناشی از احتراق و همچنین تغییر گرانش و رسانش گرمایی پلیمر، سبب کند شدن احتراق می‌شوند. معمول‌ترین بازدارنده شعله معدنی برای رزین اپوکسی، هیدروکسیدهای فلزی به ویژه هیدروکسید آلومینیم و منیزیم هستند. سایر پرکننده‌ها شامل هیدروکسی کربنات‌ها و روی بورات هستند. با افزایش دما، این پرکننده‌ها گرما را جذب کرده و مولکول‌های اشتعال‌ناپذیر مثل آب و دی‌اکسید کربن آزاد می‌کنند. این کار سبب

هستند. معمول‌ترین آنها روی بورات ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5 H_2O$) است که تخریب گرماگیر دارد و بوریک اسید و بور اکسید (B_2O_3) آزاد می‌کند. بور اکسید آزاد شده در $350^\circ C$ نرم شده و در $500^\circ C$ جریان می‌یابد و امکان تشکیل لایه محافظ را فراهم می‌آورد. در باره پلیمرهای حاوی اتم اکسیژن (مثل رزین اپوکسی) وجود بوریک اسید سبب آب‌گیری می‌شود و امکان تشکیل لایه کربنی شده را فراهم می‌کند. این لایه پلیمر را از گرما و اکسیژن محافظت می‌کند و آزاد شدن گازهای قابل احتراق را کاهش می‌دهد.

بوریک اسید دمای ذوب کمی دارد و می‌تواند تولید پوشش شیشه‌ای کند. این ماده زمانی که به آهستگی گرم می‌شود، آب خود را از دست می‌دهد و در ابتدا به متابوریک اسید (HBO_2) و در آخر هم به بوراکسید تبدیل می‌شود:

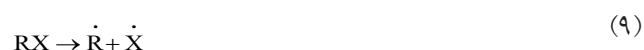


در دمای زیاد بوراکسید نرم شده و به حالت شیشه‌ای درمی‌آید [۸].

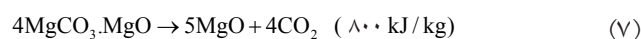
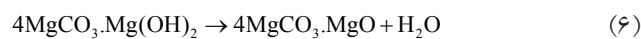
مواد بازدارنده شعله هالوژن‌دار

بازده این مواد بازدارنده شعله بستگی به نوع هالوژن دارد. ترکیبات برپایه فلئوئور و ید مناسب نیستند، زیرا در فرایند احتراق شرکت نمی‌کنند. ترکیبات فلئوئور در مقایسه با بیشتر پلیمرها از لحاظ گرمایی پایدارترند و رادیکال‌های هالوژن‌دار آزاد نمی‌کنند. ترکیبات بر پایه ید در مقایسه با اکثر پلیمرهای تجاری از لحاظ گرمایی کمتر پایدارند. بنابراین، طی فرایند گونه‌های هالوژن‌دار آزاد می‌کنند. بروم و کلر به علت انرژی شکست کم پیوند کربن-هالوژن می‌توانند به راحتی آزاد شوند و در فرایند احتراق شرکت کنند.

در هنگام تخریب گرمایی پلیمر، گونه‌های رادیکالی فعال مثل H^\cdot و OH^\cdot آزاد می‌شوند و سبب ایجاد سازوکارهای زنجیری آبشاری طی احتراق می‌شوند. مواد بازدارنده شعله از نوع هالوژن‌دار با این گونه‌ها واکنش داده و تخریب زنجیر را متوقف می‌کنند:



کربن دی‌اکسید آزاد می‌کنند. این واکنش تخریب سبب خنک سازی سامانه هم می‌شود:



آنتیموان تری اکسید

این ماده سفید، بی بو و بلوری به تنهایی اثری بر کاهش اشتعال‌پذیری پلیمرها ندارد، ولی همراه با ترکیبات هالوژن‌دهنده، یکی از موثرترین مواد بازدارنده شعله است. در حقیقت، ترکیب اکسید آنتیموان و یک هالوژن‌دهنده بسیار موثرتر از به کارگیری ترکیبات هالوژن‌دار به تنهایی است [۸]. آنتیموان اکسید در آمیزه‌ای از یک پلاستیک با ترکیبات تجزیه شده هالوژن‌دار واکنش داده و هالیدهای آنتیموان و اکسی‌هالیدها را در فاز بخار تشکیل می‌دهد. این گازهای خنثی و سنگین، از ورود اکسیژن اضافی به شعله جلوگیری کرده و به خاموش شدن آن کمک می‌کنند. استفاده از آنتیموان اکسید سبب ایجاد زغال نیز می‌شود. ترکیبات برم‌دار هم واکنش‌های مشابهی انجام می‌دهند. ولی، ترکیبات برم‌دار بسیار موثرتر گزارش شده‌اند. مسئله مهم در مورد آنتیموان اکسید قیمت زیاد و کیفیت گردمانند آن است [۸].

یک سامانه متداول برای بازدارندگی شعله در اپوکسی، آنتیموان تری اکسید و پارافین کلردار شده یا دکابرموبی‌فنیل اکسید است. درون شعله آتش، آنتیموان هالید ایجاد می‌شود که یک لایه محافظ گازی تشکیل می‌دهد. این لایه، سدی بین فاز گازی و متراکم ایجاد می‌کند. سایر سازوکارهایی که ممکن است رخ دهد عبارتند از:

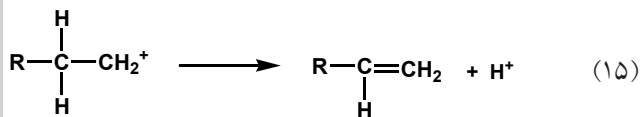
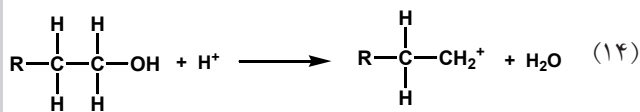
- ایجاد زنجیرهای رادیکال آزاد اختتام دهنده و
- تشکیل زغال با واکنش‌های هیدروژن‌زدایی و در نتیجه جلوگیری از تماس اکسیژن با منطقه احتراق.

مشکل این سامانه وزن مولکولی کم پارافین کلردار شده و دکابرموبی‌فنیل اکسید است. در اثر این موضوع، امکان مهاجرت آنها به سطح وجود دارد. البته برای حل این مشکل می‌توان از رزین اپوکسی برم‌دار استفاده کرد [۹].

ترکیبات بر پایه بور

ترکیبات مختلف بور شامل بوریک اسید، بوراکس و روی بورات

پیوند دوگانه کربن- کربن دهند:



مواد بازدارنده شعله برپایه فسفر می‌توانند بخار شوند و در فاز گازی رادیکال‌های فعالی مثل HPO^* و PO^* و PO_2^* تولید کنند که رادیکال‌های OH^* و H^* را از بین می‌برند. رادیکال‌های برپایه فسفر ۵ برابر فعال‌تر از رادیکال‌های بروم و ۱۰ برابر فعال‌تر از رادیکال‌های کلر هستند [۱۳].

محدوده مواد تاخیرانداز شعله برپایه فسفر بسیار وسیع است و شامل فسفات‌ها، فسفینات‌ها و اکسید فسفین می‌شود که می‌تواند به حالت پرکننده یا واکنش‌پذیر به کار رود. سامانه بازدارنده شعله در اپوکسی با مخلوط کردن فسفرآلی مناسب یا ماده پخت حاوی فسفر (آمین، اسید یا انیدرید) یا رزین اپوکسی حاوی فسفر حاصل می‌شود. با انتخاب صحیح ماده پخت، خاصیت بازدارندگی شعله می‌تواند به گونه‌ای دست‌کاری شود که امکان خاصیت هم‌افزایی فسفر با نیتروژن فراهم شود به این معنا که با تشکیل پیوند P-N خاصیت بازدارندگی شعله نسبت به وقتی که فقط فسفر تنها وجود دارد، بهبود می‌یابد [۱۴].

در سال‌های اخیر، ترکیبات حاوی فسفر بر پایه دی‌هیدرواکسید فنانترن اکسید (DOPO) و مشتقات آن برای بهبود مقاومت اپوکسی در برابر شعله مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ماده می‌تواند همراه با عامل پخت آمینی، عامل پخت انیدریدی یا به عنوان کومونومر واکنش‌پذیر در رزین اپوکسی به کار رود [۱۵].

فسفات‌های معدنی

آمونیم پلی فسفات یک نمک معدنی از آمونیم و پلی فسفریک اسید است. افزودن این ماده به اپوکسی، سبب زغال شدن پلیمر شده و با تخریب گرمایی، گروه‌های هیدروکسیل اسیدی آزاد می‌شوند. این گروه‌ها به وسیله آب‌زدایی گرمایی متراکم شده و ساختار شبکه‌ای پلی فسفریک اسید می‌دهد. این ماده سبب آب‌زدایی می‌شود و تشکیل زغال را کاتالیز می‌کند. بازده آمونیم پلی فسفات به درصد آن نیز بستگی دارد و در غلظت‌های کم مفید نیست [۱۶]. با افزایش مقدار فسفر مقدار شاخص اکسیژن افزایش می‌یابد. برای اپوکسی

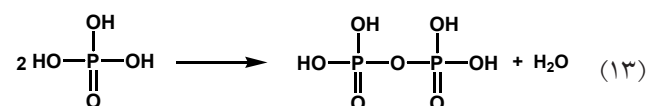
ترکیب اسید هالوژن‌دار HX گونه موثر ضدشعله از واکنش X^* با RH ایجاد می‌شود که اشتعال‌ناپذیر است. این ترکیب با ایجاد پوشش گازی محافظ و رقیق کردن گازهای سوختی، به وسیله سازوکار فاز گازی عمل می‌کند. همچنین، اسید هالوژن‌دار واکنش اکسایش فاز جامد را کاتالیز کرده و امکان تشکیل لایه محافظ جامد را فراهم می‌کند. این مواد ترکیبات مضر برای محیط زیست آزاد می‌کنند. امروزه استانداردهای جهانی استفاده از آنها را به شدت محدود کرده است. معمول‌ترین ماده بازدارنده شعله هالوژن‌دار واکنش‌پذیر برای رزین اپوکسی، تترا برموبیس فنول A (TBBPA) است. یک نوع دیگر پلی برمودی فنیل اتر (PBDPE) است که درون ساختار خود تا ۱۰ اتم برم دارد [۴].

مشکل بازدارنده شعله‌های هالوژن‌دار این است که طی احتراق تولید گازهای سمی و مخرب می‌کنند (مثل هیدروژن هالیدها). همچنین، آنها می‌توانند زنجیرهای پلیمری را تخریب کرده و به مونومرهای قابل احتراق تبدیل کنند [۱۰].

مواد بازدارنده شعله حاوی فسفر

فسفردار کردن یکی از راه‌های مفید برای بازدارندگی شعله در رزین اپوکسی است. فسفرهای آلی بازده بازدارندگی شعله زیادی در رزین‌های اپوکسی دارند. آنها نسبت به ترکیبات هالوژن‌دار مقدار دود و گازهای سمی کمتری آزاد می‌کنند [۱۱]. البته شایان ذکر است، این مواد خود سمی هستند و آثار زیستی آنها گزارش شده است. به علاوه در بعضی از قطعات پلیمری استفاده از این مواد اثر منفی روی خواص قطعه می‌گذارد. مثلاً، در تخته مدار چاپی که کامپوزیت اپوکسی- شیشه به کار می‌رود، در حالت استفاده از مواد فسفردار، مقاومت در برابر رطوبت و گرمای تخته مدار کاهش می‌یابد [۱۲].

سازوکار عمل ماده بازدارنده شعله حاوی فسفر به این شکل است که در پلیمر حاوی اتم اکسیژن تخریب گرمایی سبب ایجاد فسفریک اسید می‌شود. این ترکیب فوراً متراکم می‌شود تا آب و ساختارهای پیروفسفاتی آزاد کند:



آب آزاد شده، فاز گازی اکسیدکننده را رقیق می‌کند. به علاوه، فسفریک اسید و پیروفسفریک اسید می‌توانند واکنش آب‌زدایی از گروه‌های الکلی انتهایی را کاتالیز کنند و تشکیل کربوکاتیون و

مقدار بهینه فسفر در حدود ۳٪ است.

آمونیم پلی فسفات با غلظت ۱۵٪ وزنی، اشتعال پذیری کامپوزیت اپوکسی-الیاف شیشه را کاهش می دهد بدون آن که خواص مکانیکی آن تضعیف شود [۱۷].

فسفر قرمز

فسفر قرمز به شکل تجاری از گرما دادن فسفر سفید در دمای ۴۰۰°C، تهیه می شود. این ماده در هوا نسبتاً مقاوم و عموماً به حالت بی شکل است. استفاده از فسفر قرمز به تنهایی یا همراه با ترکیبات هالوژن دار برای اپوکسی ها باعث کاهش اشتعال پذیری ماده می شود و تغییری در خواص مکانیکی و فیزیکی ماده ایجاد نمی کند. احتمالاً فسفر قرمز به هنگام احتراق به عنوان منبع تولید فسفریک اسید عمل می کند. این ماده ممکن است ایجاد زغال را تسریع کرده و به همان مقدار هم می تواند به عنوان تله گرمایی عمل کند. در بعضی از مصارف نیز استفاده از فسفر قرمز همراه با آلومینیم تری هیدروکسید در رزین اپوکسی گزارش شده است [۸].

مواد بازدارنده شعله بر پایه سیلیکون

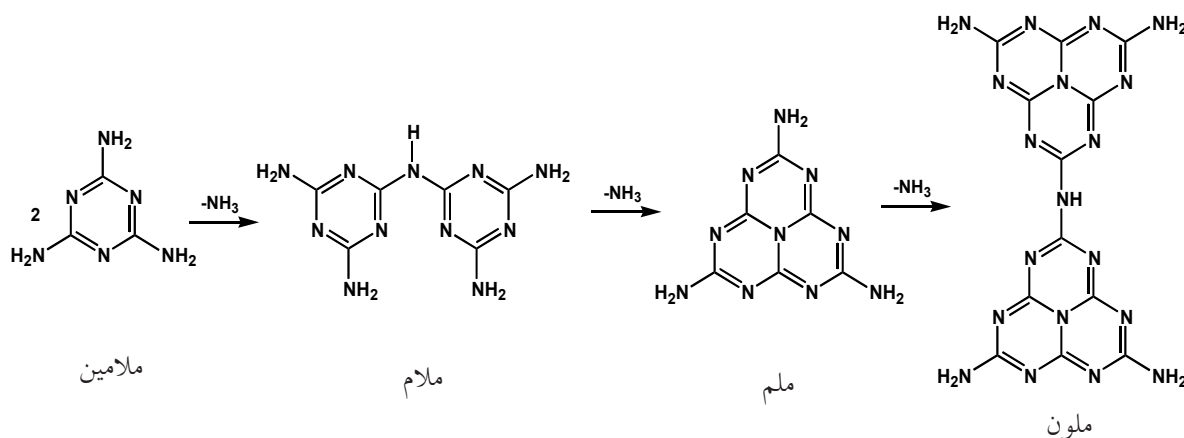
موثرترین روش برای بهبود خاصیت بازدارندگی شعله در رزین های اپوکسی حالت واکنش پذیر است. یعنی ماده بازدارنده شعله درون اسکلت اصلی پلیمر یا ماده پخت وجود داشته باشد. افزودن ترکیبات سیلیکونی به پلیمرهای مختلف اثر بازدارندگی شعله دارد. زیرا، این ترکیبات اجزای آلی قابل احتراق را رقیق می کنند و باقی مانده های سیلیکاتی می توانند سدی در برابر شعله باشند. سیلیکون مثل نیتروژن و فسفر جزو مواد بازدارنده شعله دوست دار محیط زیست است [۱۸]. سیلوکسان های حاوی گروه انتهایی می توانند به طور مستقیم در زنجیر اپوکسی قرار گیرند و

دی آمینوسیلوکسان ها نیز می توانند در ماده پخت قرار گیرند. یک دیدگاه دیگر سنتز اپوکسی حاوی سیلیکون است که می تواند با یک کومونومر دیگر ترکیب شود یا به تنهایی پخت شود [۱۹].

از آنجا که انرژی سطح سیلیکون کم است، در حین گرم شدن، به سطح رزین اپوکسی مهاجرت می کند و لایه محافظی با مقاومت گرمایی زیاد تشکیل می دهد که از باقی مانده پلیمر در برابر سوختن محافظت می کند. از طرفی، فسفر و نیتروژن نیز مشابه سیلیکون عمل می کنند. ترکیبات فسفوری با سازوکار فاز متراکم عمل می کنند. ترکیبات ملامینی غنی از نیتروژن نیز در بازدارندگی شعله نقش موثری دارند. این ترکیبات لایه مقاوم و عایق در برابر شعله تشکیل می دهند. به علاوه گاز آمونیاک آزاد می کنند که غیرقابل احتراق است. خاصیت هم افزایی فسفر با سیلیکون در بازدارندگی شعله در پلیمرها مشاهده شده است. با قرار دادن گروه های سیلیل در رزین اپوکسی و پخت آن با مواد فسفوری و نیتروژنی مشاهده شد، شاخص اکسیژن افزایش می یابد. رزین اپوکسی تهیه شده به این حالت، مقاومت گرمایی زیاد، دمای شیشه ای شدن زیاد و خاصیت بازدارندگی شعله دارد. بنابراین، برای کاربردهای الکترونیک مناسب است [۲۰].

مواد بازدارنده شعله بر پایه نیتروژن

ترکیبات نیتروژن دار در مقایسه با ترکیبات هالوژن دار سمیت کمی دارند. به علاوه، دی اکسین و اسیدهای هالوژن دار آزاد نمی کنند و مقدار دود آزاد شده از این ترکیبات نیز کمتر است. ملامین و نمک های آن اغلب به عنوان ماده بازدارنده شعله، به ویژه در بازدارنده های نوع گرماتورمی به کار می روند. با گرم شدن ملامین، واکنش تراکم تصاعدی انجام می شود، آمونیاک حذف و محصول پلیمری به نام ملام (melam) و ملون (melon) تولید می شود.



شکل ۲- تشکیل ملام و ملون در ترکیبات بازدارنده شعله ملامینی [۲۱].

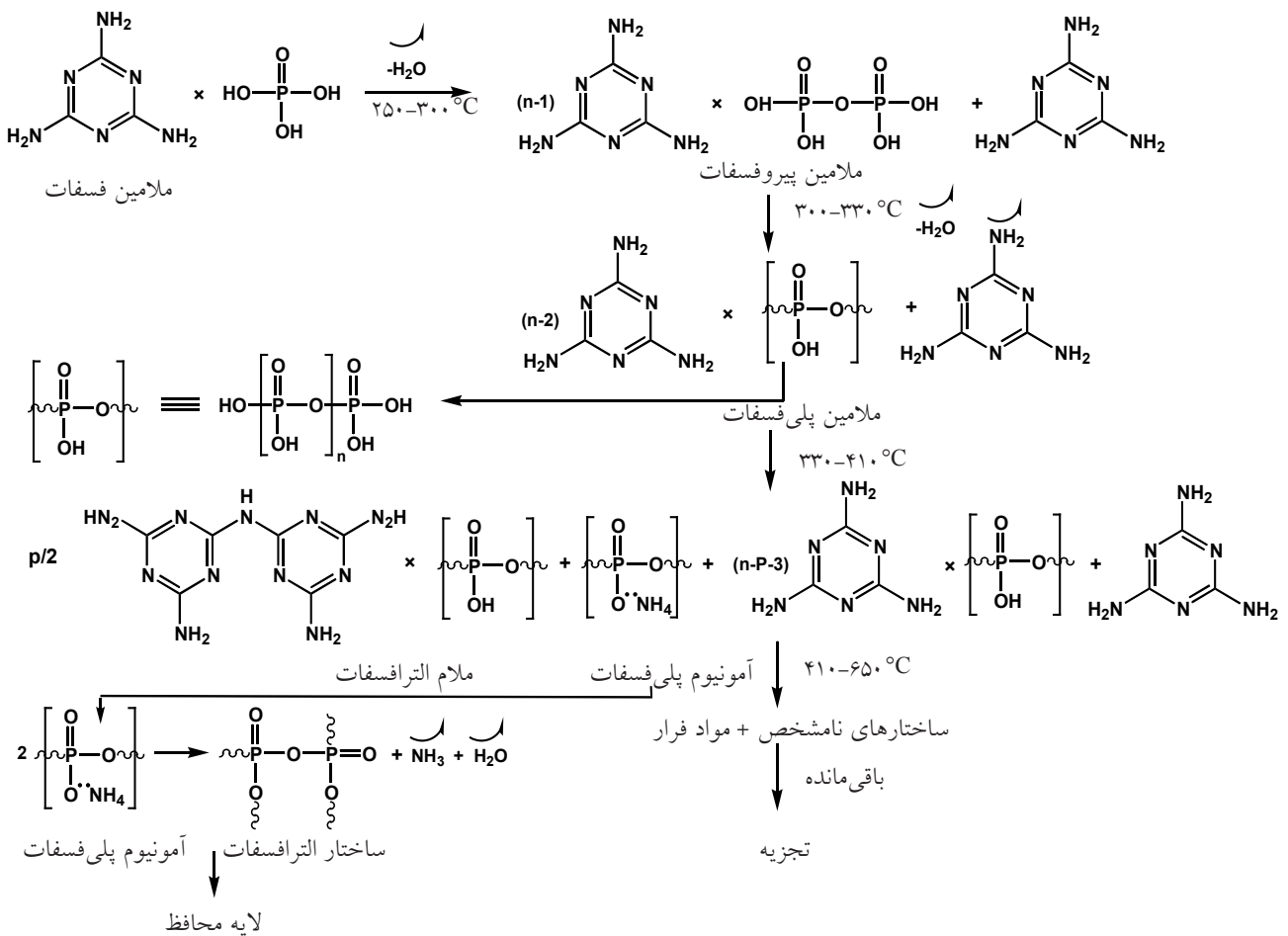
آزاد شدن غلظت اکسیژن و مواد سوختی را رقیق می‌کند. از واکنش بین NO_2 و P_2O_5 اثر هم‌افزایی ناشی از پیوند P-N ایجاد می‌شود. وقتی از ترکیبات نیتروژنی همراه ترکیبات فسفوری استفاده می‌شود، $(\text{PNO})_x$ تولید می‌شود. این ماده یک پلیمر شبکه‌ای شده و به شدت گرم‌مقاوم است و به عنوان پوشش محافظ در برابر شعله عمل می‌کند. شکل ۳، نحوه عملکرد ملامین فسفات را نشان می‌دهد [۲۲].

مواد بازدارنده شعله گرماتورمی

عبارت گرماتورمی توسط جان وبستر (John Webster) به دو معنی رشد و افزایش حجم در برابر گرما و نشان دادن اثر انبساطی به وسیله حباب به کار برده شد. مواد گرماتورمی هنگام گرم شدن فراتر از دمایی خاص، شروع به تورم و انبساط یافتن می‌کنند. حاصل این فرایند یک لایه زغالی سلولی اسفنجی روی سطح است که مواد زیرین را از شار گرما یا شعله محافظت می‌کند. سازوکار پیشنهادی، بر مبنای تشکیل لایه زغالی عمل می‌کند که به عنوان مانعی فیزیکی،

آمونیاک گازهای احتراقی را رقیق می‌کند. از طرفی، محصولات ملام و ملون نیز از لحاظ گرمایی پایدارترند. ملام و ملون در فاز متراکم پسماند تشکیل می‌دهند و به شکل گرماگیر عمل می‌کنند. بنابراین، خاصیت بازدارندگی شعله را دارند [۲۱]. در شکل ۲ چگونگی شکل‌گیری ملام و ملون دیده می‌شود.

ملامین فسفات یکی از نمک‌های ملامین است که به عنوان ترکیب بازدارنده شعله در رزین اپوکسی به کار می‌رود. این ترکیب هم می‌تواند به حالت واکنش‌پذیر و هم به حالت افزودنی به کار رود، اما شکل واکنش‌پذیر آن موثرتر است. برای رزین اپوکسی، ملامین فسفات به عنوان ماده پخت نقش بازدارندگی شعله را به شکل واکنش‌پذیر دارد. ملامین فسفات از واکنش بین اسید فسفریک و ملامین تهیه می‌شود. طی احتراق، فسفریک اسید ایجاد شده به تشکیل زغال کمک می‌کند. از طرفی با افزایش دما و خارج شدن آب، ملامین پلی فسفات ایجاد می‌شود. این ترکیب با اکسیژن واکنش داده و کربن دی‌اکسید، بخار آب، NO_2 و P_2O_5 تولید می‌کند. از آنجا که کربن دی‌اکسید غیرآتش‌زاست، به هنگام



شکل ۳- تخریب گرمایی ملامین فسفات [۲۲].

نتیجه گیری

در این مقاله احتراق رزین اپوکسی، ریزپرکننده‌های بازدارنده شعله به کار رفته برای آن و سیر تحول آنها بررسی شد. مشاهده شد، رزین اپوکسی با وجود فواید زیاد از جمله خواص مکانیکی و الکتریکی خوب و مقاومت در برابر مواد شیمیایی، یک عیب عمده دارد و آن ضعف در برابر اشتعال است. بنابراین، به کارگیری مواد بازدارنده شعله در آنها ضروری به نظر می‌رسد.

به طور کلی مواد بازدارنده شعله برای اپوکسی با سه سازوکار عمل می‌کنند:

- فاز گازی: از گرمای ناشی از احتراق می‌کاهد و سبب احتراق ناقص می‌شود.

- مواد بازدارنده شعله گرماگیر: در فاز گازی و متراکم عمل می‌کنند. با آزادسازی آب پلیمر خنک شده و فاز گازی رقیق می‌شود. مشکل اساسی آنها این است که باید درصد زیادی از آنها به کار برده شود (%۵۰-۳۰).

- مواد بازدارنده شعله تشکیل دهنده زغال: این مواد در فاز متراکم عمل می‌کنند و با تشکیل زغال عایق گرمایی و همچنین سدی در برابر انتقال جرم ایجاد می‌کنند. مشکل این مواد افت خواص مکانیکی است.

در ابتدا از مواد بازدارنده هالوژن دار استفاده می‌شد. این مواد ترکیبات مضر برای محیط زیست آزاد می‌کنند. امروزه، استانداردهای جهانی استفاده از آنها را به شدت محدود کرده است. هیدروکسیدهای فلزی با آزاد کردن آب و کربن دی‌اکسید گرمای ناشی از احتراق را جذب می‌کنند. اما بازده آنها کم است و باید درصد وزنی زیادی از آنها به کار برد. این کار سبب افت خواص مکانیکی کامپوزیت می‌شود، زیرا این مواد برهم‌کنش کمی با ماتریس پلیمری دارند.

از طرفی، ترکیبات بازدارنده شعله بر پایه فسفر، نیتروژن و سیلیکون جزو بازدارنده‌های شعله سبز محسوب می‌شوند که با محیط زیست سازگار و جایگزین مواد هالوژنی شده‌اند. این مواد قابلیت این را دارند که به شکل واکنش‌پذیر درون ساختار رزین اپوکسی (همراه با عامل پخت یا به حالت پیوند خورده روی مونومر اپوکسی) قرار گیرند و سرعت سوختن رزین اپوکسی را کاهش دهند.

راه موثر دیگری برای بازدارندگی شعله در اپوکسی، استفاده از مواد بازدارنده شعله گرماتورمی است که به علت تشکیل لایه زغالی، سرعت انتقال جرم و انتقال گرما را کاهش می‌دهند. اما، این

انتقال گرما و جرم را بین فاز متراکم و گاز آهسته می‌کند [۲۳]. این مواد ابتدا برای ضدآتش کردن پارچه و چوب به کار می‌رفتند. لفظ گرماتورمی به این معناست که طی تخریب گرمایی روی سطح پلیمر یک لایه کربنی منبسط شده تشکیل می‌شود. این لایه به عنوان یک عایق عمل می‌کند و انتقال گرما بین منبع گرمایی و سطح پلیمر را کاهش می‌دهد.

همچنین، لایه مزبور انتقال مواد سوختی را از پلیمر به سمت شعله و نفوذ اکسیژن را در ماده کاهش می‌دهد. به طور کلی، در فرمول‌بندی سامانه ضدآتش گرماتورمی، سه جزء وجود دارد [۲۴]:

- منبع اسیدی: اسید معدنی، نمک اسیدی یا سایر ترکیبات اسیدی که آب‌زدایی ماده کربنی شده را انجام می‌دهند.

- ماده کربنی کننده: کربوهیدراتی که به وسیله اسید آب‌زدایی می‌شود تا زغال تشکیل دهد.

- ماده اسفنج‌زا: این ماده تجزیه شده و گاز تولید می‌کند و سبب انبساط پلیمر و تشکیل لایه متورم شده می‌شود. مواد اسفنج‌زا می‌توانند ملامین، گوانیدین، اوره یا پارافین کلردار شده باشند. گاز باید طی فرایند تخریب گرمایی، ماده کربنی شونده آزاد شود و انبساط لایه کربنی شده را انجام دهد.

گونه اسیدی، واکنش آب‌زدایی را کاتالیز می‌کند. اسید باید در زیر دمای تخریب ماده کربنی شده آزاد شود و آب‌زدایی آن باید در نزدیکی دمای تخریب پلیمر انجام شود. ماده زغالی یک کربوهیدرات است که طی تخریب گرمایی زغال تولید می‌کند و بازده آن بستگی به تعداد اتم‌های کربن و مواضع فعال هیدروکسیل دارد [۴]. در رزین‌های اپوکسی پخت شده با عامل آمینی ترکیب آمونیوم پلی فسفات، کلسیم بورات و فناترین به عنوان بازدارنده شعله از نوع گرماتورمی عمل می‌کند [۲۵].

مواد بازدارنده شعله بر پایه روی

خاصیت اشتعال‌پذیری گرماسخت‌های مختلف می‌تواند به وسیله افزودن ترکیبات روی و قلع بهبود یابد. در حالی که سمیت و مقدار دود آزاد شده کاهش می‌یابد.

ترکیب روی قلع و روی هیدروکسی قلع برای بازدارندگی شعله در اپوکسی به کار می‌روند. هیدروکسید منیزیم و تری هیدرات آلومینیم پوشش یافته با ZS و ZHS مقاومت در برابر شعله را بهبود می‌بخشند و آزادسازی دود را کم می‌کنند. روی بورات (ZB) نیز یک نمک معدنی و ترکیب بازدارنده شعله برای پلیمرهای بدون اتم هالوژن است که سرعت آزادسازی گرما و زمان شعله‌ور شدن را کاهش می‌دهد [۲۶].

کلی، در نانوپرکننده‌ها به علت افزایش مساحت بین سطح پلیمر و نانوپرکننده، احتیاج به درصد کمتری از آن وجود دارد. به علاوه این مواد اغلب افزون بر بهبود خواص بازدارندگی شعله، خواص مکانیکی را نیز بهبود می‌بخشند. در قسمت دوم این مقاله، به بررسی تفصیلی نانوپرکننده‌های بازدارنده شعله پرداخته می‌شود.

مراجع

1. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M., and Dubois P., New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. Rep.*, **R63**, 100-125, 2009.
2. Levchik S.V., Camino G., Luda M.P., Costa L., Costes B., Henry Y., Morel E., and Muller G., Mechanistic Study of Thermal Behavior and Combustion Performance of Epoxy Resins: I Homopolymerized TGDDM, *Polym. Adv. Technol.*, **6**, 53-62, 2003.
3. Gibson A.G. and Mouritz A.P., *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, Springer, Netherland, 143, 2006.
4. Ratna D., *Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy*, **16**, Report 185, Rapra Technology, USA, 2005.
5. Morgan A. and Wilkie C., *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, John Wiley and Sons, New Jersey, 2007.
6. Cross M.S., Cusack P.A., and Hornsby P.R., Effects of Tin Additives on the Flammability and Smoke Emission Characteristics of Halogen-free Ethylene-vinyl Acetate Copolymer, *Polym. Degrad. Stabil.*, **79**, 309-318, 2003.
7. Henrist C., Mathieu J.P., Vogels C., Rulmont A., and Cloots R., Morphological Study of Magnesium Hydroxide Nanoparticles Precipitated in Dilute Aqueous Solution, *J. Crystal Growth*, **249**, 321-330, 2003.
8. دیک ج. ا.، آمیزه‌کاری در صنایع پلیمری، نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۰.
9. Salakhov M.S., Agadzhanov R.G., and Umaeva V.S., New Flame Retardant Modifiers for Epoxy Resins, *Inter. Polym. Sci. Technol.*, **32**, 61-63, 2005.
10. Zaikov G.E. and Lomakin S.M., Ecological Issue of Polymer Flame Retardancy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2449-2462, 2002.
11. Kashiwagi M.A., Gilman M., and Nyden M.R., Polymer Combustion and New Flame Retardant, *Fire Retardancy Polym.*, **14**, 175-202, 1998.
12. Iji M. and Kiuchi Y., Flame Resistant Glass-epoxy Printed Wiring Boards with no Halogen or Phosphorus Compounds, *J. Mater. Sci., Mater. Electronics*, **15**, 175-182, 2004.
13. Babushok V. and Tsang W., Inhibitor Rankings for Alkane Combustion, *Combustion Flame*, **123**, 488-506, 2000.
14. Jain P., Choudhary V., and Varma I.K., Flame Retarding Epoxies with Phosphorus, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, **42**, 139-183, 2002.
15. Wang X., Hu Y., Song L., Xing W., Lu H., Lv P., and Jie G., Flame Retardancy and Thermal Degradation Mechanism of Epoxy Resin Composites Based on a DOPO Substituted Organophosphorus Oligomer, *Polym. Adv. Technol.*, **51**, 2435-2445, 2010.
16. Shih Y.F., Wang Y.T., Jeng R.J., and Wei K.M., Expandable Graphite Systems for Phosphorus-containing Unsaturated Polyesters. I. Enhanced Thermal Properties and Flame Retardancy, *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 339-348, 2004.
17. Madhkhani M. and Bagheri R., The Effect of Phosphorus Flame Retardant in Epoxy-glass Composites, *6th National Polymer Science and Technology*, 2003.
18. Mercado L.A., Gali M., and Reina J.A., Silicon-containing Flame Retardant Epoxy Resins: Synthesis, Characterization and Properties, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 2588-2594, 2006.
19. Levchik S.V. and Weil E.D., Thermal Decomposition, Combustion and Flame-retardancy of Epoxy Resins - A Review of the Recent Literature, *Polym. Inter.*, **53**, 1901-1929, 2004.
20. Wu C.S., Liu Y.L., and Chiu Y.S., Epoxy Resins Possessing Flame Retardant Elements from Silicon Incorporated Epoxy Compounds Cured with Phosphorus or Nitrogen Containing Curing Agents, *Polym. Adv. Technol.*, **43**, 4277-4284, 2002.
21. Shieh J.Y. and Wang C.S., Synthesis of Novel Flame Retardant

- Epoxy Hardeners and Properties of Cured Products, *Polymer*, **42**, 7617-7625, 2001.
22. Chen W.Y., Wang Y.Z., and Chang F.C., Thermal and Flame Retardation Properties of Melamine Phosphate-Modified Epoxy Resins, *J. Polym. Res.*, **11**, 109-117, 2004.
23. Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., and Rochery M., Recent Advances for Intumescent Polymers, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 499-511, 2004.
24. Le Bras M., Camino G., and Bourbigot S., *Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence*, Royal Society of Chemistry Information Services, Lavoisier, 1998.
25. Kandola B.K., Horrocks A.R., Myler P., and Blair D., New Developments in Flame Retardancy of Glass-reinforced Epoxy Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2511-2521, 2003.
26. De Fenzo A., Formicola C., Antonucci V., Zarrelli M., and Giordano M., Effects of Zinc-Based Flame Retardants on the Degradation Behaviour of an Aerospace Epoxy Matrix, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 1354-1363, 2009.