

بررسی بازدارنده‌های اشتعال مواد پلیمری در صنایع نفت و گاز با پیشرفت‌های نانوفناوری

امیر بهشتی^۱، سعید زینالی هریس^{*۲}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲. دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

دریافت: ۹۲/۱۰/۹ پذیرش: ۹۳/۳/۲۸

چکیده

هدف از تحقیق پیش رو بررسی و مطالعه انواع بازدارنده‌های اشتعال می‌باشد. در این بررسی انواع متداول بازدارنده‌ها به تفصیل معرفی و به تأثیرات هم‌افزایی که از ترکیب آن‌ها حاصل می‌شود، اشاره خواهد شد. با استفاده از اثرات هم‌افزایی، یک فرمولاسیون بهینه برای سیستم‌های حاوی بازدارنده شعله حاصل می‌شود. تمرکز اصلی بحث روی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از نانو لوله‌های کربن و اکسیدهای فلزی معطوف خواهد بود و از آنجایی که رویکردهای جدید روی بازدارنده‌های غیر هالوژنه می‌باشد، بدون شک نانوکامپوزیت‌ها نسل بعدی و بسیار کارآمد از بازدارنده‌های شعله خواهند بود. آن چنان که از نتایج برمی‌آید، افزایش زمان شعله‌وری و همچنین کاهش سرعت گرمای خارج شده در آزمایش گرماسنج مخروطی با افزودن نانوذرات حاصل می‌شود. همچنین پوشش‌های متورم شونده ضد حریق این قابلیت را دارند که روی سطوح فلزی در صنایع مختلف نفت و گاز اعمال شوند و مطالعات نشان می‌دهد که کارایی این پوشش‌ها با افزودن نانوذرات دو چندان می‌شود. این خاصیت با تشکیل یک سد مقاوم در برابر حرارت قابل دستیابی است. زغال کربنی تشکیل شده و یا سد ایجاد شده با کمک ذرات نانومتری، این هدف را ممکن می‌سازد.

کلمات کلیدی: بازدارنده‌های شعله، نانوکامپوزیت، مفهوم هم‌افزایی، نانو ذرات اکسید فلزی، نانولوله‌های کربن.

مقدمه

در طی قرن حاضر، طبیعت مواد و ساخت آن‌ها تحت تغییر و تحول عمیقی قرار گرفته است. تقاضای روز به روز مصرف کننده برای دریافت محصولات با کیفیت برتر، عاملی برای پیشرفت فزاینده این تغییر و تحول

*zeinali@ferdowsi.um.ac.ir

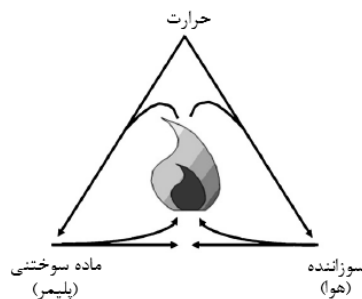
بوده است. استفاده از مواد اولیه مانند چوب و فلز برای ساخت لوازم و وسایل سنتی جای خود را به مواد جدیدتر از قبیل فومها و کامپوزیت‌های بسیار سبک داده است. این گونه مواد امروزی برای این که بتوانند در محیط فعلی بشر استفاده شوند، راهی بسیار طولانی را پیموده‌اند. به عنوان یک نمونه مشهود و قابل درک می‌توان به صنعت حمل و نقل اشاره نمود که در آن جایگزینی کامپوزیت، پلاستیک و پلیمر با سازه‌های عظیم چوبی و فلزی، انقلابی عظیم در این عرصه به راه انداخته است.

استفاده بسیار وسیع از مواد پلیمری در زندگی روزمره بشری به دلیل وزن پایین و سادگی فرایند تولید این مواد خلاصه می‌شود [۱]. در مقابل این وزن پایین و راحتی تولید، آتش‌گیری و شعله‌ور شدن، مشکل عمده مواد پلیمری و سنتزی می‌باشد که در بیش تر مواقع با تولید گازهای سمی و خوردنده و دود همراه است. بنابراین بایستی تدابیر اجرایی برای کاهش این مضرات اندیشیده شود. افزودن مواد بازدارنده شعله می‌تواند از جمله راه حل‌های کاربردی در این زمینه باشد که آن‌ها عملکرد اصلی خود را با اجرای تغییرات در فرمول‌بندی و ساختار پلیمر ایفا می‌کنند؛ به طوری که می‌توان گفت در هنگام آتش سوزی، گسترش آتش آن چنان سریع است که در صورت استفاده از پلیمرها بدون استفاده از بازدارنده‌های شعله - حتی اگر کشف کننده‌های آتش و دود به سرعت اعلام خطر کنند - عملاً فرار ساکنین از محل حریق و مداخله سیستم اطفای حریق غیر ممکن خواهد بود.

احتراق پلیمر

به دلیل این که ساختار پلیمر عمدتاً از کربن و هیدروژن ساخته شده است، این مواد به شدت آتش‌گیر هستند [۲]. واکنش احتراق شامل دو عامل کاهنده و اکسنده می‌باشد که در کنار یک منبع حرارتی، برای تولید شعله ضروری هستند. عامل اکسنده عمدتاً اکسیژن موجود در هواست. فرایند کلی معمولاً با افزایش دمای ماده‌ی پلیمری به دلیل وجود منبع حرارتی آغاز شده و منجر به سست شدن و نهایتاً بریده شدن پیوندهای پلیمر می‌شود. به مرور زمان گازهای قابل احتراق در اثر تماس شعله با پلیمر به درون هوا نفوذ می‌کند.

طول دوره چرخه احتراق به کمیت حرارت آزاد شده در طول فرایند احتراق بستگی دارد. زمانی که مقدار گرمای آزاد شده به یک سطح مشخصی برسد، واکنش‌های جدید تجزیه در فاز جامد رخ می‌دهند و نتیجه این فرایند تولید محصولات احتراقی بیش تر و نهایتاً تشکیل چرخه‌ی مثلث آتش است. شکل ۱ مثلث آتش را نشان می‌دهد.



شکل ۱. مثلث آتش

امروزه ایمنی پلیمرها در برابر شعله‌وری به یکی از مباحث اساسی در صنعت پلیمر مبدل شده است و در این زمینه بازدارنده‌های متعددی ارائه شده‌اند. یک تأخیرانداز شعله مناسب با خارج سازی یکی از عوامل ایجاد آتش از چرخه، اصطلاحاً مثلث آتش را ناقص می‌کند و به این ترتیب فرایند احتراق مختل می‌شود. تجزیه‌ی حرارتی پلیمر یک فرایند گرماگیر است. مقدار انرژی داده شده به سیستم برای تجزیه حرارتی بایستی از انرژی پیوندی بین اتم‌های کربن بیش تر باشد. این انرژی برای بیش تر پیوندهای کربن-کربن در حدود $200-400 \text{ kJ/mol}$ می‌باشد. همچنین درجه ضعف پیوندها و وجود اکسیژن در فاز جامد و یا گاز در فرایند تجزیه تأثیرگذار است [۲].

بازدارندگی شعله

عملکرد یک بازدارنده شعله به طریق متوقف کردن فرایند احتراق پلیمر که در بالا روی آن بحث شد، ایجاد می‌شود. به طور کلی سازوکار مؤثر یک تأخیرانداز شعله به دو دسته عملکرد فیزیکی و عملکرد شیمیایی تقسیم می‌شود [۳].

تجزیه‌ی گرماگیر برخی از تأخیراندازهای شعله باعث کاهش دما و در نهایت سرد شدن پلیمر می‌شود. در این میان می‌توان به آلومینیوم تری‌هیدروکسید و منیزیم دی‌هیدروکسید اشاره نمود که با آزاد سازی آب به ترتیب در دماهای تقریبی 200°C و 300°C ، منجر به خنک شدن پلیمر می‌شوند. زمانی که تأخیرانداز شعله تجزیه می‌شود، با تشکیل گازهای بی‌اثر از قبیل H_2O ، CO_2 و NH_3 ، گازهای سوختی رقیق شده و در نتیجه احتمال احتراق کاهش می‌یابد. علاوه بر این برخی از تأخیراندازهای شعله با تشکیل یک لایه محافظ گاز یا جامد میان فاز گازی (جایی که فرایند احتراق انجام می‌شود) و فاز جامد (جایی که تجزیه حرارتی اتفاق می‌افتد)، باعث محدود نمودن انتقال گازهای قابل احتراق و اکسیژن به پلیمر می‌شوند. در نتیجه مقادیر گازهای تجزیه شده به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. به علاوه گازهای سوختی از وجود اکسیژن فقیرتر شده و نهایتاً فرایند احتراق متوقف می‌شود [۳].

عملکرد شیمیایی بازدارنده‌های اشتعال هم در فاز گاز و هم در فاز چگال اتفاق می‌افتد. فرایند تشکیل رادیکال آزاد در حین عمل احتراق با به کارگیری بازدارنده‌های افزودنی که منجر به تولید رادیکال‌های خاصی (مانند رادیکال کلر و برم) می‌شود، در فاز گاز متوقف می‌شود. رادیکال‌های تولید شده با گونه‌های بسیار واکنش پذیر (از قبیل رادیکال هیدروژن و هیدروکسید) واکنش داده و در نهایت تولید مولکول‌هایی با واکنش پذیری پایین و یا بی‌اثر می‌کند. علاوه بر این در فاز چگال، تأخیرانداز شعله با تشکیل لایه‌ی کربنی یا زغال مانع از رسیدن شعله به پلیمر می‌شود [۳].

انواع بازدارنده‌های شعله

به طور کلی بازدارنده‌های اشتعال انواع مختلفی دارند و به شیوه‌های گوناگون دسته بندی می‌شوند. در ادامه به مهم ترین انواع آن‌ها اشاره می‌شود.

۱- بازدارنده‌های هالوژنی

درجه‌ی تأثیر یک بازدارنده هالوژنی به نوع هالوژن وابسته است. نگاهی به انرژی پیوندی هالوژن‌ها با کربن (جدول ۱) نشان می‌دهد که این مقدار برای فلئور نسبت به ید زیاد می‌باشد به طوری که این ترکیبات عملاً استفاده‌ای به عنوان بازدارنده شعله ندارند. ترکیبات حاوی فلئور پایدارتری بالایی داشته و قادر به آزادسازی رادیکال فلئور در محدوده دمایی تجزیه‌ی پلیمر و پایین‌تر از آن نمی‌باشند. در مقابل، ترکیبات حاوی ید پایدارتری بسیار پایینی دارند.

جدول ۱. مقادیر انرژی پیوندی برای انواع مختلف پیوندهای هالوژن - کربن [۴]

پیوند	انرژی پیوند (کیلوژول بر مول)	دمای شروع تجزیه حرارتی (°C)
C _{aliphatic} - F	۴۴۳-۴۵۰	بیشتر از ۵۰۰
C _{aromatic} - Cl	۴۱۹	بیشتر از ۵۰۰
C _{aliphatic} - Cl	۳۳۹-۳۵۲	۳۷۰-۳۸۰
C _{benzyl} - Br	۲۱۴	۱۵۰
C _{aliphatic} - Br	۲۸۵-۲۹۳	۲۹۰
C _{aromatic} - Br	۳۳۵	۳۶۰
C _{aliphatic} - I	۲۲۲-۲۳۵	۱۸۰

ترکیبات برم و کلر به دلیل انرژی پیوندی پایین با اتم‌های کربن و با مکانیزم رادیکال آزاد موجود در فاز گاز، به خوبی نقش حفاظت در برابر آتش را ایفا می‌کنند. بازدارنده‌های هالوژنی برای این که مؤثر واقع شوند، نیاز دارند که هالوژن را به شکل رادیکال یا هالوژن هالید در دمایی کم تر از دمایی تجزیه‌ی پلیمر آزاد نمایند. رادیکال آزاد هیدروژن و هیدروکسیل برای شروع واکنش‌های زنجیره‌ای احتراق بسیار مهم هستند. رادیکال هیدروژن با مصرف اکسیژن تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند (واکنش ۱) و رادیکال هیدروکسیل مسئول اکسیداسیون CO به CO₂ می‌باشد و واکنش اخیر واکنشی به شدت گرمازا است (واکنش ۲).



یک بازدارنده آتش مؤثر که در فاز گاز ایفای نقش می‌کند، بایستی یک یا هر دو واکنش فوق را متوقف سازد. زیرا واکنش اول غلظت رادیکال هیدروکسیل و واکنش دوم دما را به شدت افزایش می‌دهد. از طرفی خود بازدارنده آتش به شکل واکنش ۳ تجزیه می‌شود:



که در آن X نماینده اتم Cl یا Br می باشد. رادیکال هالوژن با گازهای قابل احتراقی که از تجزیه پلیمر ایجاد شده است، واکنش می دهد (واکنش ۴):

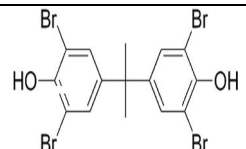
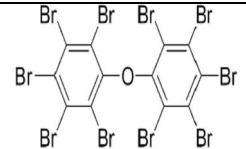
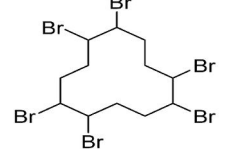
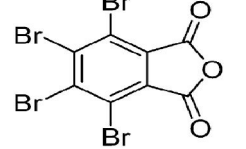


هیدروژن هالید تشکیل شده به عنوان مهم ترین گونه‌ی ممانعت کننده از گسترش آتش شناخته می شود. در نهایت رادیکال های هیدروژن و هیدروکسید آزاد شده توسط واکنش با هیدروژن هالید خارج می شوند و با رادیکال کم انرژی X جایگزین می شوند (واکنش ۵ و ۶) [۲].



جدول ۲ فهرستی از انواع مهم و پرکاربرد بازدارنده های هالوژن دار را نشان می دهد.

جدول ۲. معرفی انواع مهم بازدارنده های اشتعال هالوژن دار، فرمول شیمیایی و خواص شیمیایی آنها [۴]

ساختار شیمیایی	نام شیمیایی	محدوده دمایی ذوب	درصد وزنی هالوژن
	تترابروموبیسفنیل ای	۱۷۹-۱۸۱°C	۵۸/۵٪ (برم)
	پلی برومو دی فنیل اتر	۲۱۰-۲۴۰°C	۶۲٪ (برم)
	هگزا برومو سیکلودودکان	۱۷۵-۱۹۵°C	۷۴/۷٪ (برم)
	تترا برومو فالیک آنهیدرید	۲۷۰ - ۲۷۶°C	۶۸/۲٪ (برم)

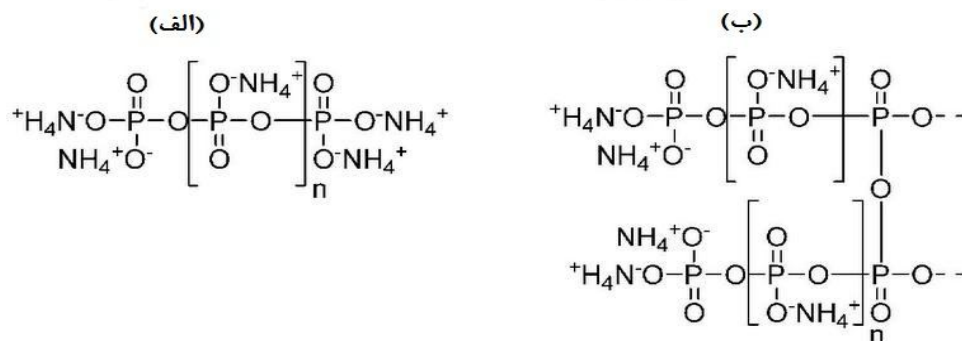
۲- بازدارنده های حاوی فسفر

تنوع بازدارنده های حاوی فسفر بسیار زیاد بوده و این مواد به عنوان افزودنی یا در هنگام سنتز به پلیمر افزوده می شوند. این مواد مکانیزم اصلی خود را در فاز گاز، فاز مایع و یا تلفیقی از هر دو فاز ایفا می کنند. به

عنوان مثال این ترکیبات می‌توانند در ایجاد فسفریک اسید و پلی‌فسفات که در فاز جامد، سطحی شیشه‌ای یا زغالی به وجود می‌آورند، نقش داشته باشند. این لایه سطح محافظی را برای جلوگیری از نفوذ گازهای قابل اشتعال به شعله فراهم می‌کند و برای بستر پلیمر عایق گرمایی می‌شود. از جمله بازدارنده‌های فسفردار می‌توان به فسفر قرمز و فسفات‌های معدنی اشاره نمود [۴].

فسفر قرمز دارای غلظت بسیار بالایی از فسفر به عنوان یک بازدارنده مطلوب ابتدا در سال ۱۹۶۵ توسط پیچتا پیشنهاد شد [۵]. از این ماده در مقدارهای بسیار پایین در پلیمرهایی از قبیل پلی‌استر، پلی‌آمید و پلی‌یورتان استفاده می‌شود. اگرچه تاکنون مکانیزم بازدارندگی آن‌ها به طور کامل مشخص نشده است اما در گذشته باور محققان بر این بود که فسفر قرمز تنها در پلیمرهای حاوی اکسیژن (پلی‌استر، پلی‌آمید، پلی‌یورتان و ...) مؤثر است [۶]. اما اکنون بیش تر محققان بر این نکته که این ماده خواص خود را به عنوان بازدارنده آتش در پلیمرهای حاوی اکسیژن و یا نیتروژن نشان می‌دهد، اتفاق نظر دارند [۷].

آمونیم پلی‌فسفات^۱ یک نمک معدنی حاصل از واکنش پلی‌فسفریک اسید و آمونیاک می‌باشد. بسته به این که طول زنجیر پلیمریزاسیون چقدر باشد، دو نوع ساختار متفاوت برای آن متصور می‌شوند. زنجیره‌های کوتاه و خطی از آمونیم پلی‌فسفات که در آن $n < 100$ (درجه پلیمریزاسیون) می‌باشد، پایداری حرارتی پایین تر و قابلیت انحلال بیش تر در آب را دارد. در مقابل اگر $n > 1000$ باشد، نوع دیگری از این ساختار پدید می‌آید که حلالیت آن در آب بسیار پایین و کمتر از ۰/۱ گرم بر ۱۰۰ میلی‌لیتر آب می‌باشد. آمونیم پلی‌فسفات با این ساختار در دماهای بالاتر از 300°C تجزیه و پلی‌فسفریک اسید و آمونیاک آزاد می‌شود [۴]. شکل ۲ ساختار شیمیایی آمونیم پلی‌فسفات نوع ۱ و نوع ۲ را نشان می‌دهد.



شکل ۲. ساختار شیمیایی آمونیم پلی‌فسفات: (الف) نوع ۱ و (ب) نوع ۲ [۴]

۳- بازدارنده‌های آتش متورم شونده

مواد دارای خاصیت متورم شونده هنگامی که در معرض شعله قرار گیرند، متورم شده و انبساط پیدا می‌کنند. در نتیجه با ایجاد یک لایه کربنی بر بستر مورد حفاظت، مانع رسیدن حرارت به سطح زیرین خود

^۱(NH₄PO₃)_n

می‌شوند. سیستم‌های حاوی مواد متورم شونده در ابتدا برای حفاظت از چوب و به عنوان پوشش استفاده می‌شدند [۴].

به طور کلی فرمولاسیون یک سیستم متورم شونده شامل سه جز اصلی می‌باشد [۸]:

(الف) منبع اسیدی که بر پایه یک نمک معدنی، نمک اسیدی یا دیگر اسیدهایی است که به کاتالیز کردن فرایند آب‌گیری کمک می‌کنند. آمونیوم پلی فسفات به عنوان یک نمک معدنی در این سیستم‌ها کاربرد وسیعی دارد که استفاده از مقادیر زیاد آن به میزان ۱۰ تا ۲۰ درصد وزنی، افزون بر نقش کاتالیزوری در تشکیل ساختار زغال نیز مؤثر است.

(ب) منبع کربنی که توسط اسید آب‌زدایی شده و تشکیل زغال می‌دهد. ترکیبات پلی هیدریک مانند نشاسته، پنتاریتریتول، پلی ونیل الکل و مانند آن‌ها به عنوان منبع کربنی استفاده می‌شوند.

(ج) منبع گازی که تجزیه شده و گاز آزاد می‌کند. این مواد به دلیل ایجاد محصولات تبخیرپذیر در اثر گرما در مرحله تولید زغال باعث ایجاد تورم می‌شوند. مانند ملامین، اوره، دی‌سیانامید و مشتقات آن‌ها.

پوشش‌های متورم شونده وسعت استفاده‌ی زیادی دارند و به عنوان یک روش غیر عامل در چند سال اخیر از آن‌ها استفاده فراوانی در صنایع ساختمانی و همچنین صنعت نفت و گاز می‌شود. این گونه پوشش‌ها دارای جدیدترین فناوری در جهت حفظ سازه‌ها در برابر خطرات ناشی از حریق می‌باشند. همچنین علاوه بر آن که کم‌ترین وزن را به سازه اضافه می‌کنند، کاملاً پاک و غیر آلاینده محیط زیست بوده و بی‌خطر برای انسان می‌باشد. ضمن آن که بر زیبایی سازه نیز می‌افزایند. هدف اصلی این‌گونه پوشش‌ها حفاظت از بستر زیرین خود مثل فلز و چوب در برابر آتش است. پوشش‌های فوق‌الذکر هنگامی که به مدت کافی در برابر حرارت قرار بگیرند، متورم می‌شوند و به عنوان سد حرارتی عمل می‌کند. برای ارزیابی عملکرد این‌گونه پوشش‌ها، بسیار معمول است که پروفایل دما-زمان رسم شود و بهبود عملکرد آن‌ها را با استفاده از زمان شکست (زمانی که بستر به دمای بحرانی خود می‌رسد) می‌سنجند. به عنوان مثال فلز کربن استیل ۳۷ که امروزه استفاده فراوانی از آن در صنایع مختلف می‌شود، مقاومت حرارتی خود را در 500°C از دست می‌دهد. حفاظت از این‌گونه سازه‌ها باعث جلوگیری از ریزش سازه و نهایتاً نجات جان ساکنین می‌شود. لذا اگر بتوان با استفاده از این پوشش‌ها زمان رسیدن به این نقطه بحرانی را افزایش داد، کار بسیار ارزشمندی صورت گرفته است. در این زمینه تاکنون مطالعات مختلفی صورت گرفته است. برای مثال مطالعه‌ی پوست تخم مرغ به عنوان یک پرکننده در پوشش‌های متورم شونده برای استیل توسط چیان و رملی [۹] انجام شده است. ایشان با انتخاب ۱۸/۵۲٪ وزنی پوست تخم مرغ با اندازه ذرات کمتر از ۵۰ میکرومتر و ۷/۴٪ وزنی فوم سیلیکا^۱ در سیستم متورم شونده‌ی آمونیوم پلی فسفات، پنتاریتریتول و ملامین، بهترین نتیجه را در تست آتش به دست آوردند. همچنین ایشان گزارش نمودند که در سیستم متورم شونده بدون هیچ‌گونه افزودنی در طی آزمایش شعله، پوشش از بستر استیل جدا می‌شود و عملکرد مؤثر خود را از دست می‌دهد. دمای نهایی بستر تحت پوشش در طی گذشت ۶۰ دقیقه از آزمایش بونسن با هم‌افزایی پوست تخم مرغ و سیلیکا فوم به 183°C و ضخامت زغال متورم شده در این حالت به ۴۳/۹ میلی‌متر رسید. این در حالی بود که دمای

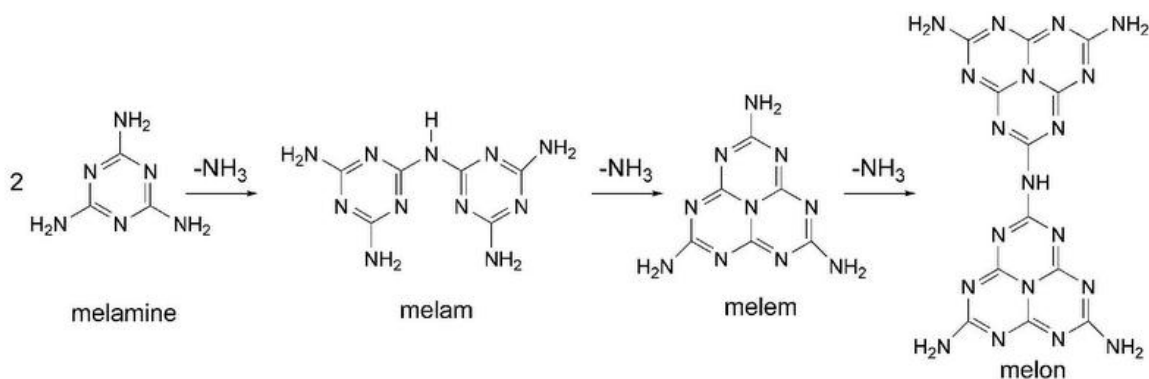
¹ Silica Fume (SF)

بستر تحت پوشش پس از تست بونسن برای سیستم سه گانه به همراه فوم سیلیکا، 240°C بود و ضخامت زغال متورم شده در این حالت به $24/4$ میلیمتر رسید. همچنین عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ از سطح زغال متورم شده در حالت‌های مختلف گواه این موضوع بود که در اثر افزودن پوست تخم مرغ و سیلیکا فوم، مورفولوژی سطح زغال بسیار یکنواخت و عاری از وجود شیار و شکستگی می‌شود که این یکنواختی در سطح زغال برای پوشش بدون این عوامل دیده نمی‌شود.

مطالعه نانو ذرات نیز به عنوان عامل هم افزایی در پوشش‌های متورم شونده توسط برخی از محققان انجام شده است که در ادامه و در قسمت هم افزایی بازدارنده‌های شعله نمونه‌هایی از آن‌ها بیان می‌شود.

۴- بازدارنده‌های حاوی نیتروژن

ملامین ترکیب پایدار حرارتی با ساختار شیمیایی ۲،۴،۶-تری آمینو - ۱،۳،۵-تری آزین است. دمای ذوب این ماده کریستالی 345°C است و در دمای 350°C تصعید می‌شود [۱۰]. در طول فرایند تصعید، مقدار مشخصی از انرژی جذب می‌شود و دما کاهش می‌یابد. سازوکار بازدارندگی اشتعال ملامین به صورتی است که همانند یک چاه گرمایی عمل می‌کند و گرما را در خود فرو می‌برد. در دماهای بالا، ملامین تجزیه شده و در نتیجه اکسیژن و گازهای قابل احتراق رقیق می‌شوند. نتیجه این فرایند تولید محصولاتی به نام ملام، ملم و ملون می‌باشد [۱۱]. شکل ۳ شماتیک این واکنش را نشان می‌دهد.



شکل ۳. تجزیه‌ی حرارتی ملامین و محصولات وابسته [۱۱]

۵- بازدارنده‌های آتش معدنی

هزنوع پرکننده معدنی به دلایل متعدد و با اثر غیر مستقیم خود، باعث بهبود مقاوت در برابر اشتعال مواد پلیمری می‌شود [۴]:

- مقادیر محصولات قابل احتراق کاهش می‌یابد.
- باعث بهبود در رسانایی حرارتی مواد محصول و همچنین خواص ترموفیزیکی آن‌ها می‌شود.
- ویسکوزیته مواد حاصل را بهبود می‌دهد.

^۱ Scanning Electron Microscopy (SEM)

از انواع بازدارنده‌های شعله معدنی می‌توان به هیدروکسیدهای فلزی، هیدروکسی کربنات و بورات اشاره نمود.

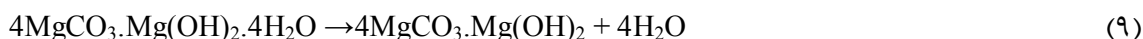
هیدروکسیدهای فلزی به عنوان بازدارنده‌های اشتعال مواد پلیمری، به صورت گرماگیر تجزیه می‌شوند و با آزاد کردن آب باعث رقیق شدن محیط اشتعال می‌شوند. از دو نوع بازدارنده‌ی اشتعال بسیار پرکاربرد در این زمینه می‌توان به آلومینیوم تری هیدروکسید^۱ و منیزیم دی هیدروکسید^۲ اشاره نمود. فرایند تجزیه گرماگیر آلومینیوم تری هیدروکسید در محدوده دمایی ۱۸۰ و ۲۰۰°C شروع شده و منجر به تولید آب و آلومینا می‌شود (واکنش ۷):



در نتیجه‌ی این فرایند مقدار ۱۰۵۰ kJ/kg انرژی جذب شده و باعث خنک شدن محیط واکنش می‌شود. همچنین علاوه بر بخار آبی که حین واکنش تشکیل می‌شود، آلومینای تشکیل شده نیز به عنوان پوشش عایق حرارتی برای بستر عمل می‌کند [۴]. خواص آلومینیوم تری هیدروکسید به عنوان بازدارنده اشتعال، تنها در حجم بالایی از آن حاصل می‌شود. به عنوان مثال اندیس حد اکسیژن^۳ برای پلیمر اتیلن وینیل استات زمانی که مقدار آلومینیوم تری هیدروکسید ۷۵٪ وزنی باشد، به مقادیر بالای ۵۰٪ می‌رسد [۱۲]. منیزیم دی هیدروکسید نیز عملکردی همانند آلومینیوم تری هیدروکسید دارد؛ اما با این تفاوت که تجزیه‌ی حرارتی آن در دماهای بالاتری اتفاق می‌افتد و در حین تجزیه آن مقدار ۱۳۰۰ kJ/kg انرژی از سیستم جذب می‌شود (واکنش ۸) [۴].



علاوه بر این نانو ذره منیزیم دی هیدروکسید نیز به عنوان افزودنی بازدارنده آتش مورد مطالعه قرار گرفته است. کیو و همکاران [۱۳] نشان داده‌اند که تنها با جایگزین نمودن نانو ذره منیزیم دی هیدروکسید با میکرو ذره آن با اندازه ذرات ۲ تا ۵ میکرومتر، اندیس حد اکسیژن سیستم اتیلن وینیل استات حاوی ۵۰٪ وزنی نانو ذره منیزیم دی هیدروکسید از ۲۴٪ (در حالت ۵۰٪ وزنی میکرو ذره) به ۳۶٪ بهبود پیدا می‌کند. اگرچه هیدروکسی کربنات‌ها در مقایسه با دیگر بازدارنده‌های اشتعال کم تر گسترش یافته‌اند، اما آن‌ها یک جایگزین مناسب برای هیدروکسیدهای فلزی هستند. در این میان، منیزیم کربنات ضمن تجزیه گرماگیر خود علاوه بر آزاد نمودن آب، با تولید کربن منواکسید موجب رقیق شدن سیستم می‌شود. واکنش تجزیه‌ی حرارتی هیدرومگنیزیت در هوا به صورت واکنش‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ می‌باشد و ضمن این که مقدار ۸۰۰ kJ/kg انرژی از سیستم جذب می‌شود [۱۴]:



¹ Al(OH)₃

² Mg(OH)₂

³ Limiting Oxygen Index (LOI)

از دیگر افزودنی‌های معدنی با خواص بازدارندگی شعله می‌توان به بورات‌ها اشاره نمود. در این میان بورات‌های روی مانند $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ بیش‌ترین وسعت استفاده را دارند. تجزیه‌ی گرماگیر این مواد بین دماهای ۲۹۰ و $450^\circ C$ علاوه بر جذب مقدار 503 kJ/kg انرژی، موجب تولید آب، بوریک اسید و اکسید بور^۱ می‌شود [۴].

۶- بازدارنده‌های اشتعال حاوی سیلیکون

افزودن مقدار کمی از ترکیبات سیلیکون‌دار مانند سیلیکا، سیلیکون‌ها، سیلیکات‌ها، ارگانوسیلان‌ها و سیلیسکویی‌اکسان‌ها به پلیمر خاصیت تأخیراندازی اشتعال را در آن‌ها افزایش می‌دهد. آن‌ها این قابلیت را دارند که به عنوان پرکننده به پلیمر اضافه شوند یا این که درون شبکه ماتریس پلیمر قرار گیرند [۴]. خواص بازدارندگی در برابر آتش ترکیبات سیلیکونی توسط کاشیواگی و گیلمن مطالعه شده است [۱۵].

سیلیکون دارای پایداری حرارتی فوق‌العاده زیاد است و در طی تجزیه شدن گازهای سمی خیلی کمی آزاد می‌کند. سیلیکون به عنوان افزودنی به ساختار پلیمر و با برقرار کردن پیوند با زنجیرهای پلیمر، باعث تأخیر در ایجاد آتش می‌شود. رفتار خوب مشتقات سیلیکونی به عنوان تأخیر اندازنده شعله به علت پخش عالی آن‌ها در پلی کربنات و مهاجرت به سوی سطح در طول سوختن ماده است که نتیجه آن ایجاد یک زغال مقاوم در برابر آتش است که از ترکیبات سیلوکسان و ترکیبات آروماتیک متراکم به دست می‌آید [۴].

ایجی و سریزاوا [۱۶] چندین نوع از بازدارنده‌های سیلیکونی را در پلی‌کربنات آزمایش کرده و تأثیر ساختار سیلیکون را بر خواص مواد پلی‌کربنات مطالعه نموده‌اند. آن‌ها نشان داده‌اند که با استفاده از پلیمرهای سیلیکونی شاخه‌دار که شامل مخلوطی از گروه‌های متیل و فنیل می‌باشند، بهترین نتیجه در آزمایش اندیس حد اکسیژن حاصل می‌شود. علاوه بر این دیده شده است که سیلیکون‌های شاخه دار زمانی که دارای وزن مولکولی پایین‌تری باشند، عملکرد مؤثرتری دارند.

تأثیر ساختار سیلیکا ژل بر خواص آتش‌گیری پلی پروپیلن توسط گیلمن و همکارانش [۱۷] مطالعه شده است. در این بررسی تأثیر سه نوع ژل سیلیکا با میزان خلل و فرج، اندازه ذرات و غلظت سیلانول سطحی متفاوت مطالعه شده است. آزمایش گرماسنج مخروطی نشان می‌دهد که میزان خلل و فرج سیلیکا ژل تأثیر خوبی بر سرعت حرارت خارج شده^۲ در پلی پروپیلن شامل ۱۰٪ وزنی سیلیکا می‌گذارد. حضور مقدار بالای خلل و فرج در سیلیکا منجر به کاهش چشمگیر در سرعت رهایی گرما می‌شود.

۷- ذرات نانو متری

یکی از پیشرفت‌های شگرف نانو تکنولوژی بر مواد پلیمری، با خلق نانوکامپوزیت‌های پلیمری به وسیله استفاده از نانو مواد معدنی به وجود آمده است. ذرات نانومتری به عنوان موادی که خواصی نظیر مقاومت گرمایی، استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر سوختن را در پلیمر افزایش می‌دهند، شناخته شده‌اند. اساساً

¹ B_2O_3

² Heat Released Rate (HRR)

بسته به ساختار شیمیایی و شکل هندسی ذرات نانو، قابلیت تأخیر اندازی شعله آن‌ها در مواد مختلف متفاوت خواهد بود. ضمن این که نانوکامپوزیت‌ها دیگر معایب موجود در کامپوزیت‌های تقویت شده با پرکننده‌های سنتی نظیر تالک و شیشه را که می‌توانند باعث افزایش چگالی، شکنندگی، کاهش شفافیت و صافی سطح شوند، به همراه ندارند [۱۸]. در تحقیقات انجام گرفته تمرکز اصلی روی استفاده از نانو رس، نانو لوله‌های کربنی و نانو ذرات اکسید فلزی می‌باشد.

جست‌وجوها برای یافتن بازدارنده‌های اشتعال غیرهالوژنه، ما را به سمت نانو رس‌های با قطر یک نانومتر و طول تقریبی هزار نانومتر سوق می‌دهد. تمایل بازار، توجه تجاری به سوی فناوری نانوکامپوزیت را تقویت کرده است. بهبود غیرقابل انتظار مقاومت در برابر آتش ماتریس پلیمری با حضور صفحات پراکنده خاک رس، یکی از مزایای اصلی این فناوری نوین است. تازه‌ترین مرور بر روش‌های پایدارسازی پلیمرها نشان داده است که نانو کامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس از برتری چشم‌گیری در برابر سیستم‌های تأخیرانداز آتش قدیمی برخوردارند.

از سال ۱۹۹۷ به بعد، مقالات زیادی در زمینه پراکنش نانورس‌های معدنی به عنوان انقلابی نوین در مواد ضد آتش به چاپ رسیده است. مثلاً اشتعال پذیری نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر پایه PA-6^۱ با PA خالص و همراه با دیگر افزودنی‌های ضد آتش مقایسه شده است. تحقیقات اولیه در NIST^۲ نشان داده است که افزودن مقادیر حدود ۲ تا ۵ درصد ذرات نانو رس می‌تواند باعث ۳۲ تا ۶۳٪ کاهش در اشتعال پذیری نایلون شود [۱۸].

برای این که پخش خوبی از ذرات نانو رس در سطح پلیمر داشته باشیم، از نانو رس‌های اصلاح شده با ترکیبات آلی استفاده می‌شود. مقدار نسبتاً کمی از این نانو رس‌های اصلاح شده در ماتریس پلیمر یک لایه محافظ در طول سوختن ایجاد می‌کند. این امر باعث می‌شود تا با اعمال مقادیر بسیار کمی از آن‌ها در مقایسه با پرکننده‌های سنتی، خواص ماده به میزان زیادی بهبود یابد. به محض حرارت دادن و افزایش دما، گرانیوی مذاب نانو کامپوزیت پلیمر - سیلیکات کاهش می‌یابد و نانو رس‌های لایه‌ای، به سمت سطح ماده مهاجرت می‌کنند. جمع شدن رس بر سطح مواد به عنوان مانع محافظ عمل می‌کند و انتقال حرارت به ماده، فراریت محصولات و نفوذ اکسیژن به درون ماده را محدود می‌کند.

بیش‌ترین مطالعات انجام شده درباره بهبود خواص اشتعال پذیری نانوکامپوزیت‌ها، مربوط به نانو لوله‌های کربن^۳ است. نانو لوله‌های کربنی به دلیل نشان دادن خواص خارق‌العاده‌ای از خود، امروزه کاربردهای بسیاری یافته‌اند. این ذرات از آن‌جا که نسبت طول به قطر بالایی دارند، در مقادیر بسیار پایین با ایجاد یک شبکه در ماتریس پلیمر، باعث بهبود خواص مکانیکی، رئولوژیکی و بازدارندگی اشتعال می‌شوند.

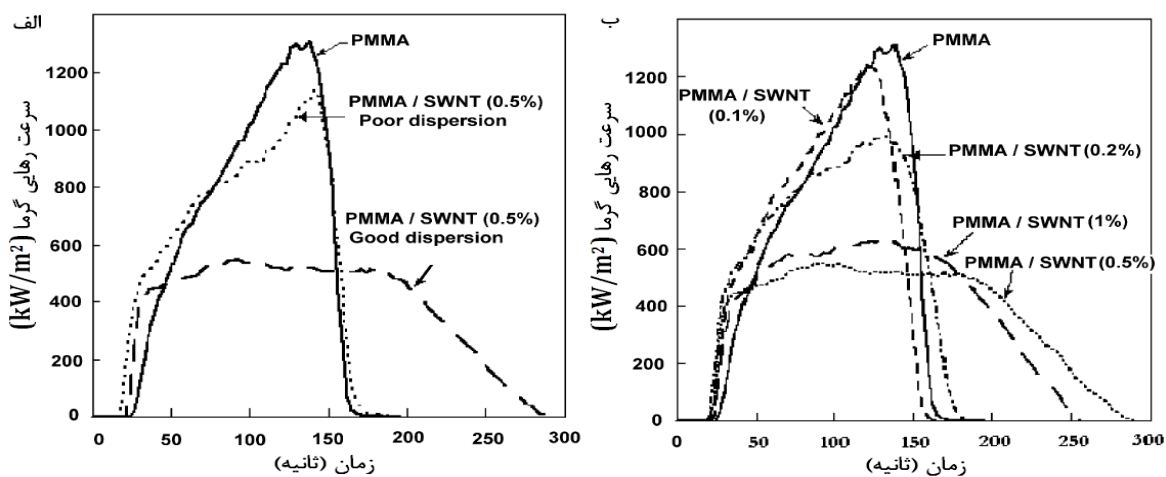
^۱ polyamide 6

^۲ National Institute of Standards and Technology

^۳ carbon nanotubes

نانولوله‌های کربن امروزه به عنوان یک روش جایگزین برای دیگر مواد بازدارنده آتش، کاربرد فراوان یافته‌اند. استفاده از این ذرات با حجم پایین و کم تر از ۳ درصد وزنی، برای بهبود مقاومت در برابر سوختن بسیاری از پلیمرها از قبیل EVA^۱، PS^۲، PMMA^۳، PA-6^۴ و LDPE^۵ استفاده می‌شود [۱۸].

کاشیواگی و همکاران [۱۹] تأثیر توزیع نانولوله‌ها را بر خواص بازدارندگی شعله نانوکامپوزیت پلی‌متیل متاکریلات بررسی کرده‌اند. شکل ۴-الف نشان می‌دهد که تنها اضافه نمودن ۰/۵٪ وزنی از نانو لوله تک دیواره^۶ که به طور صحیح در PMMA توزیع شده باشد، سرعت حرارت خارج شده را به طور قابل ملاحظه-ای در آزمایش گرماسنج مخروطی کاهش می‌دهد.



شکل ۴. نرخ گرمای خروجی از PMMA حاوی SWNT. (الف) تأثیر توزیع SWNT و (ب) غلظت SWNT (۳۵kW/m²) [۱۹]

همچنین مقدار افزوده شده نانو ذره بر آتش‌گیری نانو کامپوزیت PMMA نقش بسزایی دارد. با افزودن ۰/۱٪ وزنی SWNT نرخ حرارت خروجی نسبت به PMMA خالص تغییر چندانی نمی‌کند. این در حالی است که کاهش ۲۵٪ در سرعت گرمای خروجی با افزایش ۰/۲٪ وزنی به دست می‌آید. به علاوه در شکل ۴-ب کاهش بیش از ۵۰٪ در این مقدار با افزودن ۰/۵٪ وزنی SWNT مشهود است؛ ولی افزایش غلظت نانو لوله تا ۱٪ وزنی نتیجه منفی داشته و پیک سرعت گرمای خارج شده را افزایش می‌دهد.

تأثیر اندازه ذرات نانولوله چند دیواره^۷ بر آتش‌گیری EVA، توسط دوبیس و همکارانش [۲۰] مطالعه شده است. آن‌ها با افزودن ۳٪ وزنی MWNT خرد شده به اتیلن ونیل استات، نتایج را در یک گرماسنج مخروطی با اعمال شار حرارتی ۳۵kW/m² در مقایسه با حالتی که نانو ذرات خرد نشده است، مقایسه کرده‌اند و نتایج

¹ethylene/vinyl acetate

² polystyrene

³ polymethylmethacrylate

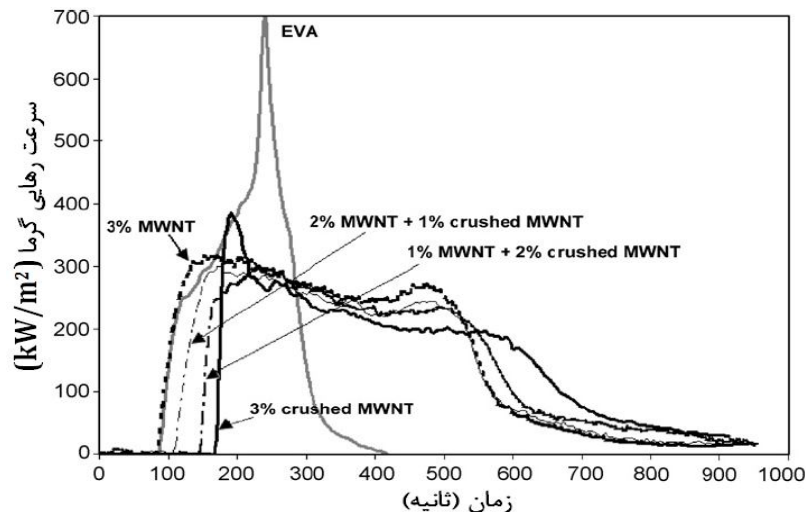
⁴ low-density polyethylene

⁵ polypropylene

⁶ single-walled nanotube (SWNT)

⁷ multi-walled nanotube (MWNT)

آن در شکل ۵ نمایش داده شده است. با توجه به این شکل زمانی که از نانوذرات خرد شده استفاده شده است، کاهش چشم گیری در زمان شعله‌وری مشاهده شده است. نویسندگان این خاصیت را به واکنش پذیری شیمیایی رادیکال‌هایی نسبت می‌دهند که در طی فرایند خرد شدن نانو لوله‌ها تشکیل می‌شوند.



شکل ۵. تأثیر نانولوله‌های کربنی خرد شده بر سرعت گرمای خارج شده در آزمایش گرماسنج مخروطی در نانو کامپوزیت EVA [۲۰]

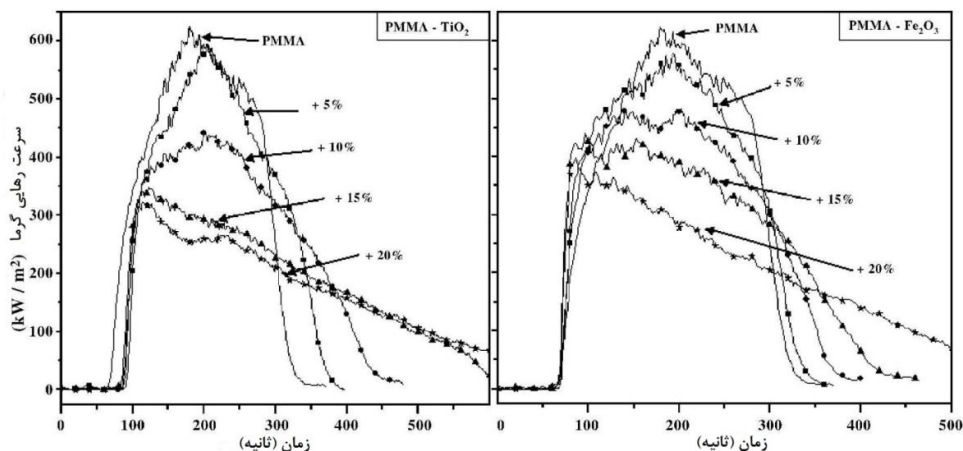
از بین انواع نانو ذرات اکسید فلزی، لاچاچی و همکاران [۲۱] تأثیر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم^۱ و نانو ذرات اکسید آهن^۲ را بر پایداری حرارتی پلیمر PMMA بررسی کرده‌اند. آن‌ها نشان دادند که با افزودن مقدار ۰.۵٪ وزنی از این نانو ذرات، پایداری حرارتی نانو کامپوزیت PMMA افزایش می‌یابد. همچنین هرچقدر مقدار این ذرات پرکننده افزایش یابد، مقدار سرعت گرمای خارج شده و همچنین پیک گرمای خروجی از آزمایش گرماسنج مخروطی کاهش می‌یابد. شکل ۶ این نتایج را نشان می‌دهد.

هم‌افزایی بازدارنده‌های شعله

به طور کلی بازدارنده‌های شعله به دلیل محدود کردن آتش و به تبع آن خطرات جانبی آتش مورد استفاده قرار می‌گیرند. آن‌ها با قرارگیری مناسب در ساختار ماتریس باعث افزایش زمان آتش‌گیری، بهبود توانایی خود خاموشی پلیمر، کاهش سرعت گرمای خارج شده و جلوگیری از تشکیل گازهای قابل اشتعال می‌شوند. به منظور دست یابی به یک سطح عملکرد مناسب نیاز است که یک سامانه تأخیر انداز شعله با ترکیب گونه‌های مختلفی از تأخیر اندازها گسترش یابد. مفهوم هم‌افزایی به منظور بهینه سازی فرمولاسیون بازدارنده های آتش و در نهایت دستیابی به یک عملکرد بهتر طراحی شده است [۲۲]. ترکیب انواع

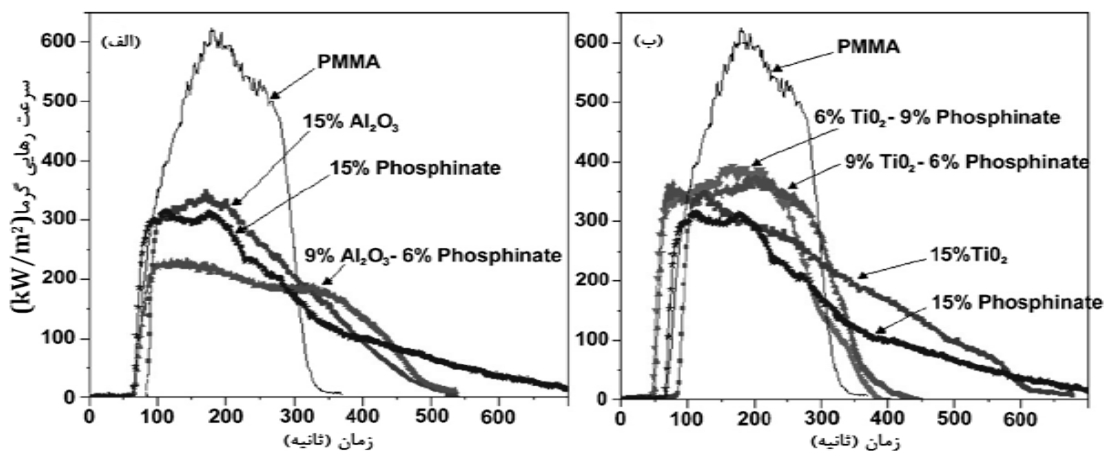
^۱ TiO₂
^۲ Fe₂O₃

بازدارنده‌های اشتعال و مطالعه خواص آن‌ها در انواع سیستم‌های امروزی بسیار مورد علاقه محققان می‌باشد و تاکنون مطالعات گوناگون در این باره صورت گرفته است.



شکل ۶. مقادیر سرعت گرمای خارج شده برای نانوکامپوزیت PMMA در آزمایش گرماسنج مخروطی در 35 kW/m^2 [۲۱]

در این زمینه لاچچی و همکاران [۲۱]، ترکیبی از نانو ذرات تیتانیا و آلومینا را در پلیمر PMMA که حاوی تأخیر انداز شعله سفردار بود، استفاده کردند. همانطور که در شکل ۷-الف مشخص است، نتایج آزمایش گرماسنج مخروطی نشان می‌دهد که کاهش چشم‌گیری در سرعت گرمای خروجی در صورت استفاده از هم افزایی فسفینات و نانو ذره آلومینا در مقایسه با استفاده از هرکدام از این مواد به صورت جداگانه مشاهده می‌شود. اما آن‌ها نتیجه گرفتند که استفاده از نانوذره تیتانیا به همراه فسفینات منجر به نتیجه بهتر در پدیده هم افزایی نخواهد شد (شکل ۷-ب).



شکل ۷. نمودار نتایج گرماسنج مخروطی برای هم افزایی فسفینات با (الف) نانو ذره آلومینا و (ب) نانوذره تیتانیا در

PMMA (35 kW/m^2) [۲۱]

مطالعه سیستم‌های متورم شونده در اثر افزودن نانو ذرات تا به امروزه مورد توجه محققان بوده است. در این زمینه وانگ و همکاران [۲۳] از نانو ذره OLDH^۱ در سنتز پوشش‌های ضد حریق متورم شونده حاوی سیستم سه گانه متورم شونده آمونیوم پلی فسفات، پنتاریتیتول و ملامین به همراه آکرلیک رزین استفاده کرده و پوشش‌های سنتز شده را با استفاده از استاندارد ایزو ۸۳۴ آزمایش نمودند. ایشان نشان دادند که با افزودن ۱/۵٪ وزنی از نانو ذره OLDH، زمان رسیدن بستر استیل تحت پوشش به درجه حرارت ۳۰۰°C تا ۱۰۰ دقیقه به تعویق می‌افتد. این در حالی بود که بدون استفاده از نانو ذره این عدد به ۶۰ دقیقه کاهش می‌یافت. همچنین آنالیز SEM نشان داد در حالتی که نانو ذرات به عنوان عامل هم افزایی وجود داشتند، قطر حفرات ایجاد شده روی زغال در حدود ۱۰ تا ۳۰ میکرومتر بودند که در مقایسه با حالت بدون نانو ذرات، قطر کم تری داشتند. قطر کم تر حفرات در نهایت سبب می‌شود حرارتی که قرار است از پیچ و خم-های حفرات عبور نماید و به بستر برسد، با مقاومت بیش تری روبرو شود و این درحالی بود که حفرات با قطر زیاد موجب رسیدن حرارت بیش تر به بستر می‌شوند و انتقال حرارت را آسان تر می‌کند. لی و همکاران [۲۴] استفاده از گرافیت منبسط شونده^۲ و مولیبدن دی سیلیساید^۳ را برای سیستم سه گانه متورم شونده آمونیوم پلی فسفات، پنتاریتیتول و ملامین پیشنهاد داده‌اند. آن‌ها مشاهده نمودند که زمان شکست (زمانی که دمای استیل به ۵۰۰°C می‌رسد) به تأخیر می‌افتد و همچنین ضخامت زغال نسبت به حالتی که افزودنی وجود نداشت، افزایش می‌یابد. همچنین ایشان با استفاده از آنالیز SEM و TGA^۴ نشان دادند که بهترین فرمولاسیون از ترکیب دو ذره EG (۵٪ وزنی) و MoSi₂ (۹٪ وزنی) حاصل می‌شود. این در حالی بود که تأثیر عامل هم افزایی گرافیت منبسط شونده و تأثیر اندازه ذرات آن روی خواص حرارتی پوشش‌های متورم شونده حاوی سیستم آمونیوم پلی فسفات، پنتاریتیتول و ملامین توسط وانگ و همکاران [۲۵] بررسی شد و نتایج با تست‌های متداول، تعیین مشخصه شدند. تمامی نتایج بر این نکته تأکید داشتند که افزودن EG با اندازه ذرات ۷۴ میکرومتر (۸/۵٪ وزنی) خواص ضد حریق و هم چنین ضد اکسیداسیون پوشش را نسبت به پوشش بدون EG بهبود می‌بخشد.

نتیجه گیری

در این مطالعه نشان داده شد که محدوده وسیعی از سامانه‌های بازدارنده اشتعال وجود دارد و همچنان تحقیق روی یافتن تأخیر اندازه‌های شعله مناسب‌تر وجود دارد. این درحالی است که برخی سامانه‌ها مثل ترکیبات هالوژنی، به علت تأثیرات مضر که بر محیط زیست و سلامت انسان‌ها دارد، در حال کنار گذاشته شدن هستند و دیگر سامانه‌ها از قبیل افزودن کمی از نانو ذرات، به عنوان یک گزینه بسیار مناسب مطرح شده‌اند. در این میان اثبات شده است که افزودنی‌های تأخیر اندازه شعله هالوژنی، فسفرها و دیگر ترکیبات بر پایه نیتروژن، به ویژه هنگامی که اکسیژن و نیتروژن در شاخه اصلی موجود باشد، راه حل‌های قدرتمندی-

^۱ organo layered double hydroxides

^۲ Expandable Graphite (EG)

^۳ MoSi₂

^۴ Thermogravimetric Analysis

اند. به علاوه شعله وری مواد پلیمری، به دلیل تنوع محصولات و گونه‌های پلیمر، هنوز یک مسأله بسیار مهم علمی است که یک راه حل تنها برای آن پیدا نمی‌شود. به همین دلیل امروزه پدیده هم‌افزایی بازدارنده‌های اشتعال به عنوان یک راه حل عملی و بهینه توانسته است از مزایای هر سامانه به تنهایی استفاده نموده و جایگاه ویژه در علم بازدارندگی اشتعال را به خود اختصاص دهد. به ویژه ترکیب بازدارنده‌های آتش متورم شونده و ذرات نانومتری همواره یک زمینه تحقیق مورد علاقه برای محققان مطرح بوده و خواهد بود. نتیجه-ی این بررسی‌ها همواره برای تجهیزات مورد استفاده در صنایع نفت و گاز بسیار حائز اهمیت است؛ چرا که این تجهیزات به دلیل ریسک بالای آتش سوزی و انبار مواد قابل انفجار همواره در معرض خطر آتش قرار دارند. به‌رحال امروزه با پیدایش روش‌ها و آزمایش‌های جدید از قبیل دستگاه گرماسنج مخروطی، تحقیق در این زمینه تنها از فرم علمی و تئوری آن خارج شده و بیش تر به سمت و سوی درک مفهومی پدیده‌ها پیش رفته است.

منابع

1. Van Krevelen D W, "Properties of Polymers", Correlation with Chemical Structure 2nd edition, Elsevier Amsterdam, 1970.
2. Pal G, Macskasy H, "Plastics: Their behavior in fires", Elsevier, New York, 1991.
3. Horrocks A R, Price D, "Fire Retardant Materials", CRC Press, Boston, 2001.
4. Wilkie C, Morgan A, "Fire Retardancy of Polymer Materials", CRC Press, 2nd edition, 2010.
5. Piechota H, Kunststoffrundschau 12, 1965, pp. 191-198.
6. Granzow A, "Flame retardation by phosphorous compounds" Accounts of Chemical Research, Vol. 11, 1978, pp. 177-183.
7. Granzow A, Cannelongo J F, "The effect of red phosphorus on the flammability of poly(ethylene terephthalate)", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 20, 1976, pp. 689-701.
8. Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S, "Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2006, pp. 979-987.
9. Yew M C, Ramli N H, "Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel", Materials and Design, Vol. 34, 2012, pp. 719-724.
10. Levchik S, Morgan A B, Wilkie C A (Eds.), "Flame Retardant Polymer Nanocomposites", Vol. 1, Wiley, Hoboken, 2007, pp. 1-30.
11. Costa L, Camino G, Luda D, Cortemiglia P, "Fire and Polymers", Chap. 15, ACS Symposium Series 425, Washington DC, 1990.
12. Shen K, Plastics Compounding 26, November/December, 1988.
13. Qiu L, Xie R, Ding P, Qu B, "Preparation and characterization of Mg(OH)₂ nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA", Composite Structures, Vol. 62, 2003, pp. 391-395.
14. Sawada Y, Yamaguchi J, Sakurai O, Uematsu K, Mizutani N, Kato M, "Thermogravimetric study on the decomposition of hydromagnesite 4 MgCO₃·Mg(OH)₂·4 H₂O", Thermochimica Acta, Vol. 33, 1979, pp. 127-140.

15. Kashiwagi T, Gilman J W, Grand A F, Wilkie C A (Eds.), "Fire retardancy of polymeric materials", 10, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000, pp. 171-215.
16. Iji M, Serizawa S, "Silicone derivatives as new flame retardants for aromatic thermoplastics used in electronic devices", *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 9, 1998, pp. 543-600.
17. Gilman J W, Kashiwagi T, Harris Jr R H., Lomakin S, Lichtenhan J D, Jones P, Bolf A, in: Al-Malaika S, Wilkie C, Golovoy C A (Eds.), "Chemistry and Technology of Polymer Additives", Blackwell Science, London, 1999.
18. Wilkie C, Morgan A, "Flame Retardant Polymer Nanocomposite", Wiley Interscience, 2007.
19. Kashiwagi T, Du F, Winey K I, K M Groth, Shields J R, Bellayer S P, Kim H, Douglas J F, "Flammability Properties of Polymer Nanocomposites With Single-Walled Carbon Nanotubes: Effects of Nanotube Dispersion and Concentration", *Polymer*, Vol. 46, 2005, pp. 471-481.
20. Peeterbroeck S, Laoutid F, Swoboda B, Lopez-Cuesta J M, Moreau N, Nagy J B, Alexandre M, Dubois Ph, "How carbon nanotube crushing can improve flame retardant behavior in polymer Nanocomposites?", *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 28, 2007, pp. 260-264.
21. Laachachi A, Cochez M, Ferriol M, Lopez-Cuesta J M, Leory E, "Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)", *Materials Letters*, Vol. 59, 2005, pp. 36-39.
22. Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta J M, Dubois Ph, "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites", *Materials Science and Engineering: R*, Vol. 63, 2009, pp. 100-125.
23. Wang Z, Han E, Ke W, "Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating", *Progress in Organic Coating*, Vol. 53, 2005, pp. 29-37.
24. Li G, Liang G, He T, Yang Q, Song X, "Effects of EG and MoSi₂ on thermal degradation of intumescent coating", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, 2007, pp. 569-579.
25. Wang Z, Han E, Ke W, "Influence of expandable graphite on fire resistance and water resistance of flame-retardant coatings", *Corrosion Science*, Vol. 49, 2007, pp. 2237-2253.