

Flame Retardant Compounds for Epoxy Resins: A Review

Jamshid Kamalipour¹, Mohamad Hosain Beheshty^{1*}, and
Mohammad Jalaledin Zohuriaan-Mehr²

1. Department of Composite, Faculty of Polymer Processing, 2. Department of Adhesive and Resin,
Faculty of Petrochemical; Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 14 January 2021, accepted: 3 May 2021

ABSTRACT

Epoxy resins are widely used as encapsulating materials in the electronic and electrical industries, transportation, coatings, adhesives, and advanced composite matrices owing to their excellent heat, moisture and chemical resistance, high tensile strength, low shrinkage on curing, and excellent dimensional stability. Epoxy resins are very flammable; this nature seriously restricts their widespread applications, especially in the areas requiring high flame retardancy. To address this challenging problem, several approaches, such as use of halogen-based flame retardant, organophosphorus compounds (e.g., ammonium polyphosphate and melamine polyphosphate), inorganic flame retardants (most widely used alumina trihydrate and magnesium hydroxide known as ATH and MDH, respectively), nitrogen-based flame retardants, silicon-based flame retardants, intumescent flame retardants, and nanomaterials have been proposed. Phosphorus-containing compounds are mostly used as substitutes for the halogenated compounds in flame-retardant epoxy resins. Various phosphorus compounds are used as additive or reactive flame retardants. Comparing the additive flame retardants, reactive organophosphorus compounds present excellent flame retardant efficiency in the case of epoxy resins and it can be chemically linked to the backbone of the network either through being part of the curing agent or through the structure of epoxy resins itself and giving intrinsic flame retardancy. In this review, classification of flame retardants (halogen-based flame retardants, organophosphorus compounds, inorganic flame retardants, nitrogen- and silicon-based flame retardants, intumescent flame retardants and nanocomposites), the combustion cycle of polymers and application of flame retardants, especially phosphorus-based flame retardants for epoxy resins are introduced and classified. Experimental test methods for evaluation of flame retardancy like UL-94, limiting oxygen index and cone calorimeter are also discussed.

Keywords:

epoxy resin,
flame retardant,
reactive,
additive,
phosphorus

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: M.Beheshty@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Kamalipour J., Beheshty M.H., and Zohuriaan-Mehr M.J., Flame Retardant Compounds for Epoxy Resins: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 3-27, 2021.

چکیده

واژه‌های کلیدی

رزین اپوکسی،
بازدارنده شعله،
واکنشی،
افزودنی،
فسفر

مروری بر ترکیبات بازدارنده شعله برای رزین‌های اپوکسی

جمشید کمالی پور^۱، محمد حسین بهشتی^{۱*}، محمد جلال‌الدین ظهوریان مهر^۲

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵:

۱- پژوهشگاه فرایند، گروه کامپوزیت، ۲- پژوهشگاه پتروشیمی، گروه چسب و رزین

دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۰/۲/۱۳

رزین‌های اپوکسی به دلیل مقاومت عالی در برابر گرما، رطوبت و مواد شیمیایی، استحکام کششی زیاد، جمع‌شدگی کم حین پخت و پایداری ابعادی عالی، به‌طور گسترده به‌عنوان مواد کیسولی‌کننده در صنایع الکتریکی و الکترونیکی، حمل‌ونقل، پوشش‌ها، چسب‌ها و کامپوزیت‌های پیشرفته استفاده می‌شوند. رزین‌های اپوکسی بسیار اشتعال‌پذیرند و این ماهیت اشتعال‌پذیری، کاربرد آن‌ها را در زمینه‌هایی که به بازدارندگی زیاد در برابر شعله نیاز باشد، به‌طور جدی محدود می‌کند. برای غلبه بر این مسئله چالش‌برانگیز، چند راهکار مانند استفاده از بازدارنده‌های شعله بر پایه هالوژن، ترکیبات آلی فسفر (نظیر آمونیوم پلی‌فسفات و ملامین پلی‌فسفات)، ترکیبات معدنی (نظیر آلومینیم تری‌هیدرات و منیزیم هیدروکسید)، بازدارنده‌های شعله بر پایه نیتروژن و سیلیکون، بازدارنده‌های متورم‌شونده و نانوذرات پیشنهاد شده است. اغلب ترکیبات فسفردار به‌عنوان جایگزین‌هایی برای ترکیبات هالوژن‌دار شده در رزین‌های اپوکسی بازدارنده شعله به‌کار گرفته می‌شوند. از ترکیبات فسفر متفاوتی به‌عنوان عوامل بازدارنده شعله به‌صورت افزودنی یا مواد واکنشی استفاده می‌شود. در مقایسه با عوامل افزودنی برای بازدارندگی شعله، ترکیبات آلی فسفر واکنشی در رزین‌های اپوکسی، کارایی بازدارندگی شعله عالی نشان می‌دهند. این ترکیبات می‌توانند به‌طور شیمیایی، به‌عنوان بخشی از عامل پخت یا به‌کمک خود ساختار رزین‌های اپوکسی به پیکره شبکه منتقل شوند و ویژگی بازدارندگی ذاتی در برابر شعله را القا کنند. در این مقاله، طبقه‌بندی بازدارنده‌های شعله (بر پایه هالوژن، ترکیبات آلی فسفر، مواد معدنی، مواد بر پایه نیتروژن و سیلیکون، بازدارنده‌های متورم‌شونده و نانوکامپوزیت‌ها)، چرخه سوختن پلیمرها و کاربرد مواد بازدارنده شعله، به‌ویژه مواد بر پایه فسفر، برای رزین‌های اپوکسی مطالعه و مرور می‌شوند. آزمون‌های مختلف ارزیابی بازدارندگی شعله نظیر UL-94، شاخص حدی اکسیژن و گرماسنجی مخروطی نیز به‌اختصار شرح داده می‌شوند.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

فهرست مطالب

۱- مقدمه	۵
۲- انواع مواد بازدارنده شعله	۵
۱-۲ بازدارنده‌های شعله بر پایه هالوژن	۵
۲-۲ ترکیبات آلی فسفر	۶
۳-۲ بازدارنده‌های شعله معدنی	۶
۴-۲ بازدارنده‌های شعله بر پایه نیتروژن	۷
۵-۲ بازدارنده‌های شعله بر پایه سیلیکون	۷
۶-۲ بازدارنده‌های شعله متورم‌شونده	۸
۷-۲ نانوکامپوزیت‌ها	۸
۳- نحوه به‌کارگیری بازدارنده‌های شعله در رزین اپوکسی	۹
۴- چرخه سوختن پلیمرها و سازوکار عملکرد بازدارنده‌های شعله فسفردار	۱۰
۵- عوامل بازدارنده شعله برای رزین‌های اپوکسی	۱۱
۱-۵ عوامل بازدارنده شعله هالوژن‌دار	۱۱
۲-۵ عوامل بازدارنده شعله فسفردار	۱۲
۱-۲-۵ افزودنی فسفردار	۱۲
۲-۲-۵ عوامل واکنش‌پذیر فسفردار	۱۳
۳-۲-۵ مونومرهای فسفردار برای سنتز اپوکسی	۱۳
۴-۲-۵ عوامل پخت فسفردار	۱۴
۶- آزمون‌های استفاده‌شده برای بررسی بازدارندگی شعله	۱۸
۱-۶ آزمون UL-94	۱۸
۲-۶ شاخص حدی اکسیژن	۱۹
۳-۶ گرماسنجی مخروطی	۲۰
۷- نتیجه‌گیری	۲۱
۸- علائم اختصاری	۲۲
۹- مراجع	۲۳

۱- مقدمه

بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار، به‌ویژه بازدارنده‌های بر پایه برم، نقش بسیار عمده‌ای در بازدارندگی شعله ایفا می‌کنند. اما به‌طور عمده به‌دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی، علاقه فزاینده‌ای به ترکیبات بازدارنده شعله بدون هالوژن وجود دارد. شمار بسیار زیادی از ثبت‌اختراع‌ها و مقاله‌ها بر بازدارنده‌های شعله بدون هالوژن تمرکز کرده‌اند. در این مقاله مروری، پیشرفت‌های اخیر درباره بازدارنده‌های شعله بدون هالوژن برای مواد پلیمری، به‌ویژه رزین اپوکسی بررسی شده است.

بازدارنده‌های شعله جایگاه مهمی در میان مواد افزودنی پلیمرها پیدا کرده‌اند. این مواد برای القای ویژگی خاصی در پلاستیک‌ها و

محصولات مصرفی برای دستیابی به استانداردهای اشتعال‌پذیری در اثنایه، منسوجات، تجهیزات الکترونیکی و عایق‌ها به‌کار گرفته می‌شوند. به‌طور کلی بازدارنده‌های شعله، مواد شیمیایی استفاده‌شده در گرماسخت‌ها، منسوجات و پوشش‌ها هستند که از شروع آتش یا گسترش آن پس از شروع شدن آتش جلوگیری می‌کنند. این پرسش مهم که آیا نیاز است، هالوژن‌ها در مواد بازدارنده هالوژن‌دار جایگزین شوند یا خیر، هنوز نیز در جوامع علمی مطرح بوده و به‌طور کامل حل نشده است. برخی از ترکیبات هالوژن‌دار مانند تریس(دی‌بروموپروپیل) فسفات در اواخر دهه ۱۹۷۰ ممنوع شدند. به‌تازگی پنتابرومودی‌فنیل اتر و تترابروموبیس‌فنول A در اروپا و آمریکا ممنوع شدند. تمام مصرف‌کننده‌های مواد بازدارنده شعله خواستار معرفی جایگزین‌هایی در بازار هستند. بنابراین، پژوهش‌ها درباره جایگزین‌های مواد بازدارنده شعله هالوژن‌دار از قبیل ترکیبات دارای فسفر و نیتروژن بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱].

۲- انواع مواد بازدارنده شعله

بازدارنده‌های شعله به چند گروه مختلف دسته‌بندی می‌شوند که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود.

۱-۲ بازدارنده‌های شعله بر پایه هالوژن

این گروه شامل ترکیبات کلر از قبیل مشتقات کلروندیک اسید و پارافین کلردار شده، ترکیبات آلی برم از قبیل دکابرومودی‌فنیل اتر و دکابرومودی‌فنیل اتان (جایگزینی برای دکابرومودی‌فنیل اتر) هستند. استفاده از ترکیبات آلی هالوژن (شامل تمام ترکیبات بازدارنده شعله برم‌دار) در سطح جهانی ممنوع شده است. چالش‌های یافتن جایگزین برای بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار شامل نکات زیر است:

۱. بازدارندگی شعله کمتر نسبت به بازدارنده‌های هالوژن‌دار. فقط ۱۰٪ وزنی از ترکیبات بازدارنده شعله برم‌دار معادل حدود ۵۰٪-۳۰٪ وزنی بازدارنده‌های شعله معدنی است.
۲. هزینه بیشتر. بازدارنده‌های شعله معدنی ارزان‌تر هستند. اما، به مقدار زیاد بارگذاری نیاز دارند. از سوی دیگر، اغلب مواد بازدارنده شعله بدون هالوژن جدید گران‌تر هستند. نسبت هزینه بازدارنده‌های شعله برم‌دار به ترکیبات بازدارنده شعله بدون هالوژن بر پایه فسفر و ترکیبات بازدارنده شعله بدون هالوژن و فسفر به‌ترتیب حدود ۶:۱ و ۲:۱ است.
۳. پایداری گرمایی بیشتر. بسیاری از مواد بازدارنده شعله هالوژن‌دار

پلاستیک‌های مهندسی، به‌ویژه در پلی‌آمیدها هستند. بازدارنده‌های شعله فسفردار ویژه در الیاف پلی‌استر استفاده می‌شوند. همچنین، ترکیبات آلی فسفر واکنش‌پذیر می‌توانند در رزین‌های اپوکسی در صفحه‌های مدار چاپی استفاده شوند.

انواع بازدارنده شعله بر اساس فسفر قرمز به‌طور عمده در پلی‌آمید ۶ و پلی‌آمید ۶۶ تقویت‌شده با الیاف شیشه به‌کار گرفته می‌شوند. کاربردهای بیشتر این ترکیبات در پلی‌اتیلن و اتیلن وینیل استات (EVA)، اسفنج پلی‌یورتان و رزین‌های گرماسخت (پلی‌استرهای غیراشباع و اپوکسی‌ها) است. انواع آلومینیم پلی‌فسفات در پوشش‌های متورم‌شونده، اسفنج‌های سخت و انعطاف‌پذیر پلی‌یورتان، پلی‌اولفین‌ها، در فرمول‌بندی‌ها برای پلی‌استرهای غیراشباع، فنولی‌ها، اپوکسی‌ها و پوشش‌ها برای منسوجات استفاده می‌شوند [۴]. بازدارنده‌های این گروه با تشکیل لایه‌ای از خاکستر روی منطقه اشتعال یا تشکیل پیروفسفریک اسید غلیظ از جوشیدن پلیمر در حال سوختن و رسیدن اکسیژن به آن جلوگیری می‌کنند [۶].

۲-۳- بازدارنده‌های شعله معدنی

هیدروکسیدهای آلومینیم و منیزیم، گل سفید (huntite) و هیدرومگنیزیت از رایج‌ترین بازدارنده‌های شعله معدنی و آلومینیم تری‌هیدروکسید (ATH) و منیزیم هیدروکسید (MDH) از گسترده‌ترین بازدارنده‌های شعله استفاده شده هستند. این ترکیبات گران‌قیمت نیستند، اما معمولاً به بارگذاری تا بیش از ۶۵٪ وزنی برای افزایش چشمگیر شاخص حدی اکسیژن در MDPE نیاز دارند. نحوه عملکرد آن‌ها بر مبنای آزادسازی آب (فرایند گرماگیر) است که پلیمر را خنک می‌کند. از آنجا که MDH تا دماهای حدود ۳۱۰°C پایدار است، در پلیمرهایی استفاده می‌شود که دمای فرایندپذیری بیشتری دارند، در حالی که ATH در دمای حدود ۲۱۰°C تجزیه می‌شود.

بازدارنده‌های شعله آلومینیم هیدروکسید (پودر سفیدرنگ) در دمای فرایندی تا حدود ۲۱۰°C برای سیم و کابل، تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی، مواد ساختمانی، حمل‌ونقل، رنگ‌ها، جلاها و کاغذ استفاده می‌شوند. بازدارنده‌های شعله منیزیم هیدروکسید (پودر سفیدرنگ) در دماهای فرایندی تا حدود ۳۱۰°C برای سیم و کابل، تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی بر پایه پلی‌آمیدها و مواد ساختمانی به‌کار گرفته می‌شوند.

مواد دیگری نیز وجود دارند که اثرهای بازدارندگی شعله نشان می‌دهند و از آن‌ها در کاربردهای تجاری استفاده می‌شود. اغلب این ترکیبات به‌عنوان عوامل هم‌افزایی کاربرد دارند، یعنی کارایی سایر عوامل بازدارنده شعله را افزایش می‌دهند یا از آن‌ها به‌منظور اثرهای

در دمای بیشتری تجزیه می‌شوند.

۴. چکه‌کردن مذاب. چکه‌کردن مذاب برای بسیاری از پلیمرها مانند پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن ترفتالات) و آکریلونیتریل بوتادی‌ان استیرن رخ می‌دهد. چکه‌های اشتعال‌پذیر به‌عنوان دومین منبع اشتعال‌زایی عمل می‌کنند. مواد بازدارنده شعله باید چکه‌های اشتعال‌ناپذیر تولید کنند.

۵. کاهش خواص مکانیکی. کاهش خواص مکانیکی با افزایش مقدار مواد بازدارنده شعله افزایش می‌یابد. بنابراین، از دست‌دادن خواص مکانیکی با مواد بازدارنده شعله با کارایی کمتر، بیشتر است [۲،۳].

۲-۲ ترکیبات آلی فسفر

این گروه شامل ترکیبات آلی فسفات‌دار مانند تری‌فنیل فسفات (TPP)، ریسورسینول بیس (دی‌فنیل فسفات) (RDP)، بیس فنول A دی‌فنیل فسفات (BADP) و تری‌کریل فسفات (TCP)، فسفونات‌ها مانند دی‌متیل متیل فسفونات (DMMP) و فسفینات‌ها مانند آلومینیم دی‌اتیل فسفینات هستند [۴،۵].

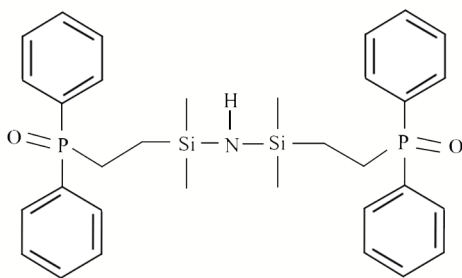
بازدارنده‌های شعله فسفردار گستره‌ای از ترکیبات معدنی و آلی را دربرمی‌گیرند و شامل ترکیبات واکنش‌پذیری هستند که از راه پیوندهای شیمیایی به ساختار پلیمرها متصل می‌شوند و نیز ترکیبات افزودنی که فقط به‌وسیله اختلاط فیزیکی با پلیمرها ادغام می‌شوند. همچنین، این ترکیبات گستره‌ای از کاربرد و بازدارندگی شعله را دارند. مهم‌ترین بازدارنده‌های شعله فسفردار، فسفات استرها، فسفونات‌ها و فسفینات‌ها هستند.

بازدارنده‌های شعله فسفردار به‌طور گسترده در پلاستیک‌های مهندسی، اسفنج‌های پلی‌یورتان، گرماسخت‌ها، پوشش‌ها و منسوجات استفاده می‌شوند. فسفات استرها به‌طور عمده به‌عنوان نرم‌کننده‌های بازدارنده شعله در پلی‌(وینیل کلرید)، PVC، آلکیل یا آریل فسفات‌ها و پلاستیک‌های مهندسی به‌ویژه در پلی‌(فنیلن اکسید)-پلی‌استیرن مقاوم به ضربه (PPO/HIPS)، پلی‌کربنات-آکریلونیتریل بوتادی‌ان استیرن (PC/ABS) و پلی‌کربنات (PC) مانند تری‌فنیل فسفات، ریسورسینول و بیس فنول A-بیس (فنیل) فسفات استفاده می‌شوند. ترکیب آخری به‌طور گسترده در تجهیزات فناوری اطلاعات به‌کار گرفته می‌شود که به سطح زیادی از بازدارندگی شعله نیاز است. سایر کاربردها شامل رزین‌های فنولی و پوشش‌ها هستند. از فسفات‌ها، فسفونات‌ها و فسفینات‌ها به‌عنوان بازدارنده‌های شعله فسفردار واکنش‌پذیر در اسفنج‌های پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر برای کاربرد در خودرو و ساختمان استفاده می‌شود. فسفینات‌های آلی افزودنی، دسته جدیدی از مواد بازدارنده شعله برای استفاده در

زمینه پوشش کابل، این نوع بازدارنده‌ها طی سوختن گازهای خورنده کمی آزاد می‌کنند و به تأسیسات الکتریکی خسارت وارد نمی‌کنند. بازدارنده‌های شعله بر پایه نیتروژن دوست‌دار محیط زیست هستند، زیرا هیچ عنصر جدیدی را به ساختار پلیمرهایی مانند پلی‌یورتان‌ها، نایلون‌ها و آکریلونیتریل بوتادی‌ان استیرن اضافه نمی‌کنند. در زمینه دفع ضایعات، این نوع بازدارنده‌ها به دلیل داشتن عناصر مهمی مانند نیتروژن و فسفر با کودها سازگاری دارند. بازدارنده‌های شعله بر پایه نیتروژن در مقایسه با هیدروکسیدهای فلزی کارایی بیشتری دارند [۳،۴].

۲-۵ بازدارنده‌های شعله بر پایه سیلیکون

بازدارنده‌های شعله بر پایه سیلیکون به دلیل تولید پوشش‌های سطحی محافظ طی سوختن، موجب کاهش مقدار گرمای آزاد شده می‌شوند، بنابراین به طور بالقوه خاصیت بازدارندگی شعله دارند. بازدارنده شعله ارزان دارای فسفر، نیتروژن و سیلیکون نیز سنتز شد. مقدار LOI از ۱۸٪ به ۲۷٪ بهبود یافت [۱۲]. عامل بازدارنده شعله [۳،۳،۱،۱) -تترامیل - ۳،۱-دی سیلازان دیل) دی - ۲،۱-اتان دیل] بیس (دی فیل فسفین اکسید) (PSiN) سنتز و با افزودن ۲۰٪ وزنی PSiN به کامپوزیت اپوکسی، رتبه V-0 را در آزمون UL-94 کسب کرد. به دلیل انرژی سطحی کم پلیمر، سیلیکا تمایل دارد، به سطح پلیمر مهاجرت کند. اجزای نیتروژن در فرایند سوختن به گاز تبدیل می‌شوند. اجزای فسفر نقش بازدارنده شعله را در هر دو فاز متراکم و گاز ایفا می‌کنند. نتایج نشان داد، این عامل بازدارنده شعله سه تایی P-Si-N عملکرد خوبی در کامپوزیت اپوکسی دارد [۱۳]. شکل ۱ ساختار شیمیایی PSiN را نشان می‌دهد. اخیراً از مولکول‌های دارای سیلیکون به ویژه سیلسکوی اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS) به دلیل اثر تقویت‌کنندگی عالی آن، با موفقیت به عنوان مواد بازدارنده شعله بدون هالوژن استفاده شده است [۱۴]. شکل ۲ ساختار شیمیایی سیلسکوی اکسان اولیگومری چندوجهی را نشان می‌دهد.



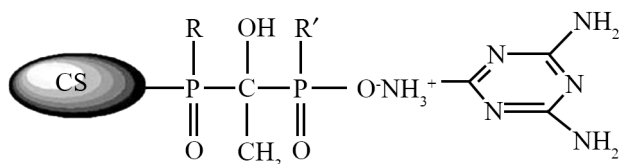
شکل ۱- ساختار شیمیایی PSiN [۱۳].

Fig. 1. Chemical structure of PSiN [13].

ویژه‌های مانند فرونشانی تشکیل دود و افزایش تشکیل زغال استفاده می‌شود. به عنوان مثال، بورات‌ها به شکل مخلوطی از اسیدهای بوریک و بوراکس به عنوان بازدارنده شعله برای سلولوز و روی بورات برای پلی (وینیل کلرید) و سایر پلاستیک‌ها مانند پلی‌اولفین‌ها، الاستومرها، پلی‌آمیدها و رزین‌های اپوکسی به کار گرفته می‌شوند. در سامانه‌های هالوژن‌دار، از روی بورات همراه با آنتیموان اکسید (برای کاهش هزینه) استفاده می‌شود، در حالی که در سامانه‌های بدون هالوژن به همراه آلومینیم تری‌هیدروکسید، از منیزیم هیدروکسید یا فسفر قرمز استفاده می‌شود. در برخی از کاربردهای ویژه، روی بورات می‌تواند نهای استفاده شود. ترکیبات دارای بور با رهایش آب و تشکیل لایه پوشش شیشه‌ای که از سطح محافظت می‌کند، عمل می‌کنند. ترکیبات روی (هیدروکسی استانتیت روی) ابتدا به عنوان فرونشاندن‌های دود برای پلی (وینیل کلرید) توسعه داده شدند. بعدها مشخص شد، آن‌ها می‌توانند در برخی از پلاستیک‌ها با سرعت دادن تشکیل زغال به عنوان بازدارنده شعله عمل کنند. گاهی سایر پرکننده‌های معدنی مانند تالک و گچ (کلسیم کربنات) به عنوان عوامل بازدارنده شعله نامیده می‌شوند. نحوه عملکرد آن‌ها از طریق رقیق‌سازی است، یعنی مقدار پلیمر و از این رو مقدار ماده سوختنی را کاهش می‌دهند [۱۱-۷].

۲-۴ بازدارنده‌های شعله بر پایه نیتروژن

ترکیبات نیتروژن به عنوان ترکیبات بازدارنده شعله دوست‌دار محیط زیست به سرعت در حال رشد هستند. امروزه کاربردهای اصلی آن‌ها عبارت از ملامین در اسفنج‌های انعطاف‌پذیر پلی‌یورتان، ملامین سیانوریت در نایلون‌ها، ملامین فسفات‌ها در پلی‌اولفین‌ها، ملامین و ملامین فسفات‌ها یا دی‌سیان دی‌امید در رنگ‌های متورم‌شونده، فسفات‌های گوانیدین در منسوجات و سولفامیت گوانیدین در کاغذ دیواری است. برتری‌های عمده بازدارنده‌های شعله بر پایه نیتروژن سمیت کم و حالت جامد آن‌ها و نیز نبود دی‌اکسید و اسیدهای هالوژن‌دار و توسعه نیافتن دود طی آتش‌گیری است. کارایی این بازدارنده‌ها بین ترکیبات هالوژن‌دار، آلومینیم تری‌هیدرات و منیزیم هیدروکسید است. هیدروکسیدهای فلزی آب آزاد می‌کنند و دوست‌دار محیط زیست هستند، اما فعالیت کم آن‌ها باید با غلظت زیاد بارگذاری جبران شود که خواص مکانیکی ماتریس پلیمری را تغییر می‌دهد. در مقایسه با بسیاری از ترکیبات هالوژن‌دار، بازدارنده‌های شعله بر پایه نیتروژن با پایدارکننده‌های اضافه‌شده به مواد پلیمری تداخل ندارند. امروزه قابلیت بازیافت به موضوع بسیار مهمی تبدیل شده است. به دلیل اینکه مواد بازدارنده شعله نیتروژن‌دار دماهای تجزیه زیاد دارند، این مواد بازدارنده شعله برای بازیافت مناسب هستند. در



شکل ۳- ساختار شیمیایی HUMCS [۱۵].

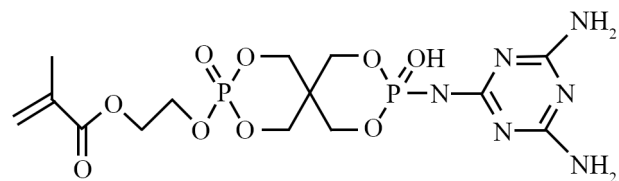
Fig. 3. Chemical structure of HUMCS [15].

۲- ایل (آمینو) [۹،۳- دی‌اکسیدو- ۲، ۴، ۸، ۱۰- تتراکسا- ۳، ۹- دی‌فسفاپیرو [۵،۵] آندکان-۳- ایل] {اکسی} اتیل متاکریلات (EADP) از فسفروس اکسی کلرید، پنتااریتریتول، هیدروکسی اتیل متاکریلات و ملامین سنتز شد. EADP پایداری گرمایی و قابلیت تشکیل زغال عالی بدون اثر منفی بر استحکام کششی پلی‌پروپیلن نشان داد [۱۷]. ساختار شیمیایی EADP در شکل ۴ نشان داده شده است.

اسفنج سخت پلی‌یورتان (RPUF) بسیار اشتعال‌پذیر است و حین سوختن گازهای سمی آزاد می‌کند. بازدارنده‌های شعله متورم‌شونده سنتی با ماتریس اسفنج سخت پلی‌یورتان سازگاری چندانی ندارند. اما بازدارنده شعله متورم‌شونده دارای فسفر و نیتروژن با نام تولوئیدین اسپیروسیکلک پنتااریتریتول بیس‌فسفونات (TSPB)، سازگاری بهتر، اثر منفی بر خواص مکانیکی کمتر و تشکیل زغال نرم را نشان داد [۱۸]. ساختار شیمیایی TSPB در شکل ۵ نشان داده شده است. اکتاهیدرو-۲،۷-دی (N,N-دی‌متیل‌آمینو)-۱،۲،۳،۶،۷،۸- دی‌اکسادی‌آزودی‌فسفسین (ODDP) سنتز و سپس این ترکیب وارد ساختمان پلی‌یورتان شد که بازدارندگی شعله عالی نشان داد. با افزودن ۱۵٪ وزنی ODDP، پلی‌یورتان دارای ODDP، با مقدار LOI ۳۰/۶٪ و رتبه V-0 در آزمون UL-94 به دست آمد [۱۹]. ساختار شیمیایی ODDP در شکل ۶ نشان داده شده است.

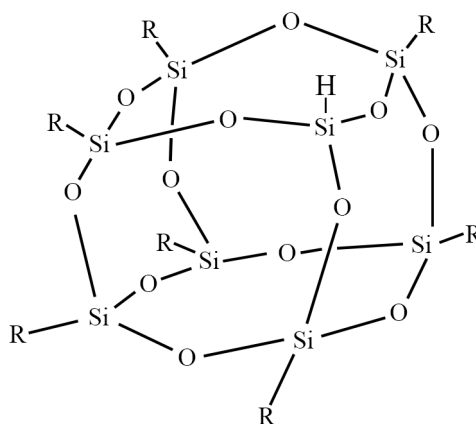
۳-۷ نانوکامپوزیت‌ها

نانوکامپوزیت‌ها مواد جامد چندفازی هستند که یکی از ابعاد نانوذره



شکل ۴- ساختار شیمیایی EADP [۱۷].

Fig. 4. Chemical structure of EADP [17].



شکل ۲- ساختار شیمیایی سیلسکویی اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS) [۱۴].

Fig. 2. Chemical structure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) [14].

۲-۶ بازدارنده‌های شعله متورم‌شونده

تورم (intumescence) نتیجه ترکیب شدن تشکیل زغال و اسفنج در سطح پلیمر در حال سوختن است که لایه‌های زیری را از آتش یا گرما محافظت می‌کند. بازدارنده‌های شعله متورم‌شونده اغلب در کاربردهایی استفاده می‌شوند که به سطح زیادی از بازدارندگی شعله نیاز باشد. مواد بازدارنده شعله متورم‌شونده کارایی بسیار زیاد و سمیت کمی دارند. این مواد ایمنی در برابر شعله آتش و عملکرد بازدارندگی شعله قوی را فراهم می‌آورند. عوامل کربن، سطوح زغال‌شده چندلایه‌ای تشکیل می‌دهند که این زغال می‌تواند نرم یا سخت باشد [۱۵]. بازدارنده‌های شعله متورم‌شونده نسبت به نوع هالوژن‌دار، طی فرایند سوختن دود و گازهای سمی کمتری تولید می‌کنند [۱۶].

بازدارنده‌های شعله متورم‌شونده با زغال نرم متشکل از منبع کربن مانند پنتااریتریتول (PER)، منبع اسید (آمونیم پلی‌فسفات)، افزودنی‌های دمنده گاز (ملامین) و مواد بازدارنده شعله متورم‌شونده با زغال سخت متشکل از سدیم سیلیکات‌ها و گرافیت هستند. این مواد برای لوله‌های پلاستیکی آتش‌نشانی و نیز سطوح بیرونی فولاد مناسب هستند. پنتااریتریتول ماده گران‌قیمتی بوده و جایگزین مناسب آن، کیتوسان است. زمانی که ترکیب کیتوسان-اوره و نمک فسفونیک اسید ملامین (HUMCS) به پلی‌پروپیلن اضافه شود، اثر هم‌افزایی خوبی دیده می‌شود [۱۵]. در شکل ۳ ساختار شیمیایی HUMCS نشان داده شده است.

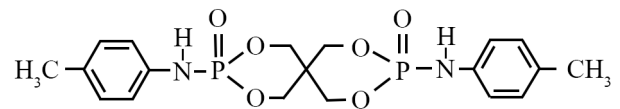
عامل متورم‌شونده ۲- [۹- (۶،۴- دی‌آمینو- ۱،۳،۵- تری‌آزین-

۳- نحوه به کارگیری بازدارنده‌های شعله در رزین اپوکسی

رزین‌های اپوکسی یکی از پرکاربردترین پلیمرها هستند که به دلیل استحکام مکانیکی و مدول زیاد، چسبندگی عالی، مقاومت شیمیایی و الکتریکی، مقاومت به خوردگی و فرایندپذیری خوب، به طور گسترده در تجهیزات و صنایع الکتریکی و الکترونیکی به عنوان عایق الکتریکی، در زمینه‌های کپسول‌دار کردن (encapsulation)، کپسول‌های نیمه‌رسانا، پیش‌آغشته‌ها، چسب‌ها، تخته‌های مدار چاپی، پوشش‌های سطح، کشاورزی، هوافضا، صنایع کشتی‌سازی، حمل‌ونقل و کامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شوند [۳۱-۲۵]. از آنجا که بخش عمده ساختار پلیمرها را هیدروکربن‌ها تشکیل می‌دهند، اغلب پلیمرها زمانی که در معرض آتش قرار می‌گیرند، به سرعت می‌سوزند. حین انجام این فرایند، گرما، دود و گازهای مختلف آزاد می‌شوند که می‌توانند بسیار خطرآفرین باشند. مقاومت شعله ضعیف اشکال مهم و اساسی در رزین‌های اپوکسی معمولی به شمار می‌آید که به طور گسترده کاربردهای آن‌ها را به‌ویژه در زمینه‌هایی محدود کرده است که به مقاومت شعله زیاد نیاز باشد. چند روش به منظور غلبه بر این مشکل وجود دارد. بنابراین، توسعه بازدارندگی شعله در رزین‌های اپوکسی اهمیت بسیاری دارد.

اپوکسی‌ها سامانه‌های گرماسختی هستند که برای پخت‌شدن و تشکیل شبکه به جزء دومی با نام عامل پخت نیاز دارند. عوامل پخت یا سخت‌کننده‌های رزین‌های اپوکسی نقش مهمی در کاربرد و خواص آن‌ها دارند، به طوری که خواص مختلف رزین‌های نام‌برده تحت تأثیر این مواد است. در حالت کلی، عوامل پخت اپوکسی‌ها را می‌توان به دو گروه معمولی (پخت محیطی یا پخت گرمایی) و تأخیری دسته‌بندی کرد. افزودن عوامل پخت معمولی به رزین برای انجام واکنش‌های شبکه‌ای شدن حتی در دمای محیط، سبب افزایش تدریجی گرانش می‌شود. در نهایت، رزین ژل شده و پخت می‌شود. اما، عوامل پخت تأخیری پس از اضافه‌شدن به رزین در دمای محیط واکنشی انجام نمی‌دهند و گرانش آمیزه تغییر نمی‌کند [۳۱، ۳۲]. بنابراین، برای تهیه آمیزه‌های تک‌جزئی رزین اپوکسی استفاده می‌شوند. این عوامل پخت در شرایط معمولی فعال نیستند و با رزین واکنشی نمی‌دهند. اما، با اعمال محرک بیرونی مانند نور یا گرما فعال می‌شوند. این عوامل پخت شامل عوامل دارای هیدروژن فعال تأخیری، عوامل کاتالیزی تأخیری، عوامل محافظت‌شده با گروه‌های شیمیایی و عوامل میکروکپسول‌دار شده هستند [۳۳، ۳۴].

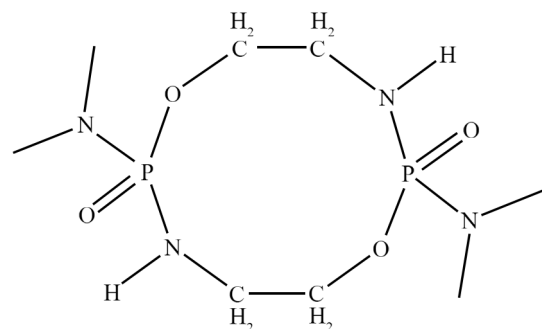
دو رویکرد برای دست‌یابی به بازدارندگی شعله در رزین‌های اپوکسی



شکل ۵- ساختار شیمیایی TSPB [۱۸].

Fig. 5. Chemical structure of TSPB [18].

در آن‌ها کمتر از ۱۰۰ nm است. سیلیکات در نانوکامپوزیت‌های سیلیکاتی خواص مکانیکی و دمای واپچی گرمایی (HDT) را افزایش می‌دهد، پایداری گرمایی را بهبود می‌بخشد و نفوذپذیری گاز-بخار و اشتعال‌پذیری را کاهش می‌دهد [۲۰، ۲۱]. استفاده از بازدارنده شعله دارای فسفر-نیتروژن با مونت‌موریلونیت به عنوان عامل بازدارنده شعله برای پلیمرهایی مانند پلی‌پروپیلن، پلی‌آمید ۶ و پلی‌آمید ۶۶ اثر هم‌افزایی دارد [۲۲]. الاستومرهای پلی‌(استر اتر) به آسانی شعله‌ور می‌شوند و به سرعت می‌سوزند. نانوکامپوزیت‌های الاستومر پلی‌(استر اتر) با بازدارنده‌های شعله دارای فسفر-نیتروژن و مونت‌موریلونیت آلی با روش اختلاط مذاب تهیه شدند. نتایج نشان داد، اثر بازدارندگی شعله بسیار خوبی در این کامپوزیت ایجاد شده است که رتبه V-0 را در آزمون UL-94 به دست آورد [۲۳]. استفاده از نانومواد در پلیمرها اشتعال‌پذیری مواد پایه را به شدت کاهش می‌دهد. پژوهش‌های جدید نشان داد، ترکیب کردن نانوذرات با بازدارنده‌های شعله سنتی (مانند بازدارنده‌های شعله متورم‌شونده) یا عملیات سطحی (مانند پلاسما) به طور مؤثری اشتعال‌پذیری را کاهش می‌دهد. زمانی که نانوکامپوزیت پلیمری استفاده می‌شود، مقدار بسیار کمی از مواد افزودنی لازم است و چکه‌کردن-جاری شدن پلیمر کاهش می‌یابد [۲۴].



شکل ۶- ساختار شیمیایی ODDP [۱۹].

Fig. 6. Chemical structure of ODDP [19].

افزایش بیشتر دما و رسیدن به دمای سوختن (T_p) و در نتیجه تأمین انرژی فعال‌سازی انجام واکنش سوختن، به‌طور انفجاری آتش گیرد یا در مجاورت منبع بیرونی (مانند جرقه یا شعله) در دمای کم (نقطه اشتعال) شعله‌ور شود. اگر گرمای آزاد شده از سوختن پلیمر به اندازه‌ای باشد که به‌طور پیوسته پیرولیز پلیمر ادامه یابد، غلظت لازم از گازهای اشتعال‌پذیر تأمین می‌شود و شعله ادامه می‌یابد. سه عامل سوخت (گازهای اشتعال‌پذیر آزاد شده از پیرولیز)، گرما (گرمای ناشی از منبع بیرونی یا گرمای آزاد شده از اکسایش سوخت) و اکسیژن (موجود در هوا) برای سوختن پلیمر لازم هستند. بازدارندگی شعله با جلوگیری از تکرار این چرخه یا ایجاد اختلال در آن قابل دست‌یابی است [۳۷]. در شکل ۷ چرخه سوختن پلیمرها نشان داده شده است.

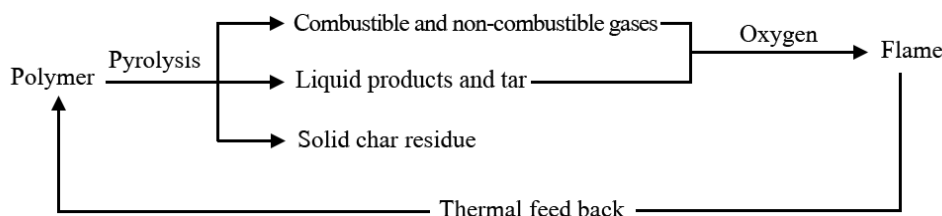
بازدارنده‌های شعله به یکی از حالت‌های فیزیکی، شیمیایی یا مخلوطی از هر دو عمل می‌کنند. در حالت فیزیکی بازدارنده شعله از راه چاه گرمایی، رقیق‌کردن سوخت یا ایجاد لایه مقاوم عمل می‌کند. در حالت چاه گرمایی بازدارنده‌های شعله مقدار زیادی از گرمایی را جذب می‌کنند که پلیمر در معرض آن قرار گرفته است. در حالت رقیق‌کردن سوخت، بازدارنده‌های شعله با تولید گازهای اشتعال‌ناپذیر موجب رقیق شدن گازهای اشتعال‌پذیر می‌شوند و در حالت ایجاد لایه مقاوم، این مواد با ایجاد زغال روی سطح پلیمر یا ایجاد لایه‌ای از گاز، عمل می‌کنند. بازدارندگی شعله ممکن است، در فاز متراکم (فاز جامد یا مذاب در سطح پلیمر) یا گازی (بخار) انجام شود [۳۷]. بازدارنده‌های شعله فسفردار به روش بسیار مشابه انواع هالوژن‌دار، می‌توانند در فاز گاز عمل کنند. در این حالت، رادیکال‌های هیدروژن (H) و هیدروکسی (OH) با رادیکال‌هایی با کارایی کمتر جایگزین شده یا با ترکیب دوباره در فاز گاز، بی‌ضرر می‌شوند [۳۹]. در طرح ۱ تعدادی از واکنش‌های اصلی نشان داده شده است که در عوامل بازدارنده شعله فسفردار رخ می‌دهند.

واکنش‌های زنجیری در فاز گازی کند یا قطع می‌شوند که مهار شعله نامیده می‌شود و تولید گرما را کاهش می‌دهد. گزارش شده است، کارایی فسفر در فاز گاز شبیه یا حتی بیشتر از هیدروژن هالیدها مانند

شامل استفاده از مواد افزودنی و واکنشی وجود دارد. مواد افزودنی با خاصیت بازدارندگی شعله، موادی هستند که به‌طور فیزیکی و بدون ایجاد پیوندهای شیمیایی با اجزای پلیمر به آن افزوده می‌شوند. در حالی که مواد واکنشی قابلیت ایجاد پیوند شیمیایی با ماتریس پلیمر را دارند [۳۵]. اخیراً به دلیل برتری‌های بسیار، نوع واکنشی بازدارنده‌های شعله توجه زیادی را جلب کرده‌اند. روش واکنشی اثر پایدارتری فراهم می‌کند، زیرا مواد کندکننده شعله واکنشی به‌طور شیمیایی در داخل ساختار پلیمر ترکیب می‌شوند. بنابراین بازدارنده‌های شعله واکنشی طی فرایند یا در کاربردهای دمازیاد، به سطح مهاجرت نمی‌کنند. بدین دلایل در مقایسه با اضافه‌کردن مواد افزودنی، به مواد بازدارنده شعله کمتری برای ایجاد همان مقدار بازدارندگی شعله نیاز است. افزون بر این، افزایش تمرکز بر سلامت انسان و مسائل زیست‌محیطی توجه‌ها را به سمت مواد افزودنی بدون هالوژن و به‌ویژه بازدارنده‌های شعله واکنشی فسفردار جلب کرده است [۳۶]. در رزین‌های اپوکسی، واحد شیمیایی فسفردار که اثر بازدارندگی شعله را فراهم می‌آورد، می‌تواند داخل رزین اپوکسی، عامل شبکه‌ای‌کننده معمولی یا تأخیری یا در هر دوی آن‌ها وجود داشته باشد. در ادامه، چرخه سوختن پلیمرها و سازوکار عملکرد بازدارنده‌های شعله فسفردار به‌طور خلاصه بررسی شده و سپس انواع عوامل بازدارنده شعله اپوکسی‌ها معرفی می‌شوند.

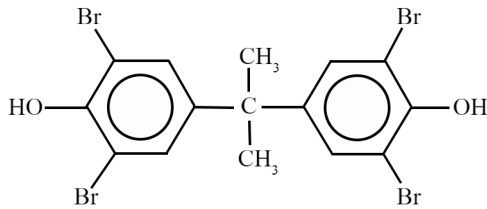
۴- چرخه سوختن پلیمرها و سازوکار عملکرد بازدارنده‌های شعله فسفردار

زمانی که ماده پلیمری در معرض منبع گرما قرار می‌گیرد، دمای سطح آن افزایش می‌یابد تا اینکه به تدریج به دمای پیرولیز (T_p) می‌رسد. در این دما، پلیمر پیرولیز می‌شود و گازهای اشتعال‌پذیر و اشتعال‌ناپذیر، محصولات مایع و مقداری جامد زغالی تشکیل می‌شوند. در اثر اختلاط گازهای اشتعال‌پذیر با اکسیژن یا هوای محیط، مخلوط گازی اشتعال‌پذیر تشکیل می‌شود. این مخلوط گازی می‌تواند در اثر



شکل ۷- چرخه سوختن پلیمرها [۳۸].

Fig. 7. The combustion cycle of polymers [38].

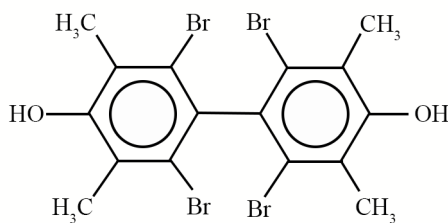


شکل ۸- ساختار شیمیایی تترابرموبیس فنول A [۴۰].

Fig. 8. Chemical structure of tetrabromobisphenol A [40].

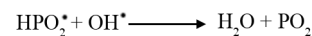
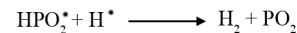
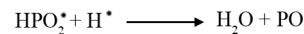
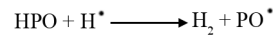
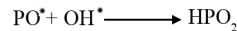
در شکل ۸ ساختار شیمیایی تترابرموبیس فنول A نشان داده شده است. ترکیب ۲،۲،۶،۶-تترابرمو-۵،۵،۳،۳-تترامتیل-۴،۴-بیس فنول با پایداری گرمایی زیاد سنتز و داخل سامانه‌های رزین اپوکسی و اکشن داده شد. در کاربردهای لایه‌گذاری و کپسول‌دار کردن قطعات الکترونیکی، از این نوع بیس فنول استفاده می‌شود که پایداری گرمایی بیشتری در مقایسه با رزین‌های اپوکسی معمولی دارند. این ویژگی به دمای انتقال شیشه‌ای زیاد با مقاومت تاول‌زدگی برای تخته مدارهای چاپ‌شده با بازدارندگی شعله منجر می‌شود [۴۰]. در شکل ۹ ساختار شیمیایی ۲،۲،۶،۶-تترابرمو-۵،۵،۳،۳-تترامتیل-۴،۴-بیس فنول نشان داده شده است.

خواص اشتعال‌پذیری و گرمامکانیکی دی‌گلیسیدیل اتر ۱،۱-دی‌کلرو-۲،۲-بیس(۴-هیدروکسی‌فنیل) اتیلن (DGEBC) پخت‌شده با چند عامل پخت مختلف، با دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) مقایسه شده است. خواص مکانیکی سامانه‌های دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A و دی‌گلیسیدیل اتر ۱،۱-دی‌کلرو-۲،۲-بیس(۴-هیدروکسی‌فنیل) اتیلن یکسان بود، اما سامانه‌های دی‌گلیسیدیل اتر ۱،۱-دی‌کلرو-۲،۲-بیس(۴-هیدروکسی‌فنیل) اتیلن در مقایسه با سامانه‌های دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A خواص بازدارندگی شعله بیشتر و ۵۰٪ مقدار آزادسازی گرما و ظرفیت گرمایی کمتری نشان دادند. دی‌گلیسیدیل اتر ۱،۱-دی‌کلرو-۲،۲-بیس(۴-هیدروکسی‌فنیل) اتیلن پخت‌شده با متیلن دی‌آنیلین، شاخص اکسیژن



شکل ۹- ساختار شیمیایی ۲،۲،۶،۶-تترابرمو-۵،۵،۳،۳-تترامتیل-۴،۴-بیس فنول [۴۰].

Fig. 9. Chemical structure of 2,2,6,6-tetrabromo-3,3,5,5-tetramethyl-4,4'-biphenol [40].



طرح ۱- تعدادی از واکنش‌های اساسی بازدارنده‌های شعله فسفردار [۳۹].
Scheme 1. Some key reactions of phosphorus-containing flame retardants [39].

HBr است. این نظر وجود دارد که رادیکال PO نقش اصلی را ایفا می‌کند [۳۹]. همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، بازدارنده شعله ممکن است، از راه فازهای گازی یا متراکم یا مخلوطی از هر دو عمل کند. برای تشخیص این موضوع، سوختن را یک مرتبه با وجود N_2-O_2 و بار دیگر با N_2-N_2O انجام می‌دهند. اگر تغییر محسوسی در بازدارندگی شعله دیده نشود، می‌توان نتیجه گرفت، بازدارندگی شعله از راه فاز متراکم انجام می‌شود [۳۷].

۵- عوامل بازدارنده شعله برای رزین‌های اپوکسی

۵-۱- عوامل بازدارنده شعله هالوژن‌دار

به‌طور کلی عوامل بازدارنده شعله هالوژن‌دار برای رزین‌های اپوکسی، فنول‌های برم‌دار شده هستند. فنول‌های برم‌دار شده با رزین اپوکسی واکنش می‌دهند و برم جزئی از ماتریس پلیمری می‌شود. در این زمینه محصول به‌دست‌آمده از دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) و تترابرموبیس فنول A (TBBA) بیشترین استفاده را داشته‌اند. تترابرموبیس فنول A عامل بازدارنده شعله واکنشی منحصر به فرد است که به‌طور گسترده در رزین‌های اپوکسی به‌کار گرفته می‌شود، به‌ویژه در کاربردهای الکترونیکی، جایی که بازدارندگی شعله اجباری است. به‌طور معمول، تترابرموبیس فنول A با اپوکسی در واکنشی مرسوم به گسترش زنجیر واکنش داده می‌شود. به‌منظور دست‌یابی به رتبه V-0، از ۲۰٪ تا ۳۰٪ وزنی تترابرموبیس فنول A استفاده می‌شود [۴۰].

تغییر شکل‌های ترکیبات فسفردار و مشارکت آن‌ها در تمام مراحل سوختن پلیمر کاملاً شناخته نشده است. با وجود این، شواهدی از اهمیت علمی آن‌ها در توسعه مواد بازدارنده شعله بدون هالوژن در مقاله‌های زیادی بیان شده است [۴۲، ۴۳]. رزین‌های اپوکسی پخت‌شده غلظت زیادی از گروه‌های OH دارند [۴۴]. بنابراین، بازدارنده‌های شعله فسفردار به دلیل تمایل فراوان به واکنش با گروه‌های OH، در رزین‌های اپوکسی بسیار کارآمد هستند. مقدار فسفر لازم برای دستیابی به رتبه V-0 به شدت به نوع عامل پخت استفاده‌شده، همچنین وجود یا نبود الیاف یا پرکننده بستگی دارد. عوامل پخت انیدریدی به حدود ۵٪ فسفر و نوع آمینی معمولاً به ۳٪ فسفر نیاز دارند. بنابراین، برای لایه‌گذاری با ۶۰٪ الیاف مقدار ۲٪ فسفر می‌تواند کافی باشد. مقدار فسفر لازم برای کاربردهای مختلف رزین‌های اپوکسی متفاوت است و برای هر سامانه باید با انجام مجموعه‌ای از آزمون‌ها بهینه شوند [۴۵]. فسفر قرمز، افزودنی بسیار کارآمد برای رزین‌های اپوکسی است. این ماده برای داشتن خواص بلندمدت نیازمند پایدارسازی است. تنها ۵٪ وزنی فسفر قرمز در رزین کرزول نووالک پر شده با سیلیس برای دستیابی به رتبه V-0 در آزمون UL-94 برای بسته‌بندی قطعات الکترونیکی لازم است [۴۶].

آمونیم پلی‌فسفات (APP) در بسیاری از فرمول‌بندی‌های رزین‌های اپوکسی می‌تواند استفاده شود. تولید دود کم حین سوختن یکی از برتری‌های اصلی استفاده از آمونیم پلی‌فسفات است. آمونیم پلی‌فسفات کارایی بسیار زیادی در رزین‌های اپوکسی نشان می‌دهد. ۱۵٪ وزنی از آن، مقدار LOI را در رزین اپوکسی پخت‌شده با آمین آلیفاتیک از ۲۲ به ۳۱ افزایش می‌دهد. از آمونیم پلی‌فسفات در مقایسه با آلومینیم تری‌هیدرات (ATH) به‌طور گسترده‌تر در صفحه‌های چاپ‌شده سیم‌کشی در مقیاس صنعتی استفاده شده است [۴۷].

اثر تری‌فنیل فسفات (TPP) و آلومینیم تری‌هیدرات بر بازدارندگی شعله و پایداری گرمایی رزین اپوکسی پخت‌شده با انیدرید به‌وسیله گرم‌اوزن‌سنجی و LOI مطالعه شده است. برخلاف انتظار مشخص شد، آلومینیم تری‌هیدرات، تری‌فنیل فسفات و مخلوط آلومینیم تری‌هیدرات و تری‌فنیل فسفات همگی باقی‌مانده زغال رزین پخت‌شده را کاهش دادند که این موضوع برای اثر بازدارندگی شعله نامطلوب است [۴۸].

Derouet و همکاران [۴۹] رزین‌های (۴،۴-دی‌آمینودی‌فنیل سولفون-دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A) دارای ترکیبات فسفر به‌عنوان افزودنی مانند تری‌متیل فسفات، تری‌اتیل فسفات، تری‌بوتیل فسفات و تری‌فنیل فسفات را با رزین‌هایی که در آن‌ها فسفر از

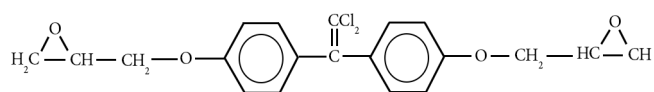
۳۰٪ و رفتار UL-94 V-0 نشان داد. کارایی عالی بازدارندگی شعله این ترکیب به سازوکار تشکیل زغال منحصر به‌فرد آن نسبت داده شده است [۴۱]. در شکل ۱۰ ساختار شیمیایی دی‌گلیسیدیل اتر ۱،۱-دی‌کلرو-۲،۲-بیس(۴-هیدروکسی‌فنیل) اتیلن نشان داده شده است. برای داشتن ویژگی بازدارندگی شعله مناسب، رزین‌های برم‌دار شده باید ۱۶-۲۲٪ برم داشته باشند. این مواد در اثر سوختن ممکن است، دودهای سمی و خورنده‌ای مانند هیدروژن برمید یا پلی‌دی‌بنزودی‌اکسین برم‌دار شده یا دی‌بنزوفوران تولید کنند که می‌تواند موجب مشکلاتی شود. در حالی که مواد بازدارنده شعله هالوژن‌دار برای کاهش اشتعال‌پذیری رزین‌های اپوکسی بسیار مؤثرند، به دلیل ایجاد مشکلاتی درباره مسائل سلامت انسان و مشکلات زیست‌محیطی، کاهش استفاده از این مواد در صنایع مختلف و جایگزین کردن آن‌ها با عوامل بازدارنده شعله فسفردار در دستورکار صنایع تولیدی قرار گرفته است.

۲-۵ عوامل بازدارنده شعله فسفردار

۲-۵-۱ افزودنی فسفردار

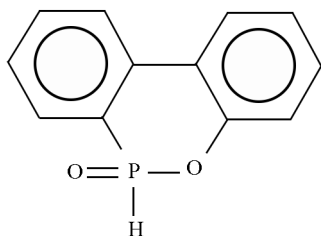
ترکیبات فسفردار خانواده مهمی از بازدارنده‌های شعله به‌شمار می‌آیند که به‌عنوان مونومر و مواد افزودنی استفاده می‌شوند. اهمیت آن‌ها در این موضوع است که در مقدارهای کم، اثر قابل قبولی دارند و بنابراین بر خواص ماتریس پلیمری اثر زیادی نمی‌گذارند. از سوی دیگر، این مواد از نظر سلامت انسان و محیط زیست در مقایسه با بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار مشکلات کمتری دارند. دامنه مواد بازدارنده شعله فسفردار بسیار گسترده است، زیرا فسفر در حالت‌های اکسایش مختلف وجود دارد. فسفین‌ها، اکسیدهای فسفین، ترکیبات فسفونیم، فسفونیت‌ها، فسفر قرمز، فسفیت‌ها و فسفات‌ها، همگی به‌عنوان مواد بازدارنده شعله استفاده می‌شوند. این ترکیبات اغلب اثر بازدارندگی شعله را در فاز متراکم با افزایش مقدار باقی‌مانده کربن یا زغال نشان می‌دهند. برای تشکیل زغال دو سازوکار وجود دارد:

۱. تغییر مسیر واکنش‌های شیمیایی، شامل تجزیه شدن به نفع واکنش‌هایی که به جای CO و CO₂، کربن تولید می‌کنند و
۲. تشکیل لایه سطحی زغال محافظ.



شکل ۱۰- ساختار شیمیایی دی‌گلیسیدیل اتر ۱،۱-دی‌کلرو-۲،۲-بیس(۴-هیدروکسی‌فنیل) اتیلن [۴۱].

Fig. 10. Chemical structure of diglycidylether of 1,1-dichloro-2,2-bis(4-hydroxyphenyl) ethylene [41].



شکل ۱۱- ساختار شیمیایی ۹،۱۰-دی‌هیدرو-۹-اکسا-۱۰-فسفانترین-۱۰-اکسید (DOPO) [۵۷].

Fig. 11. Chemical structure of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) [57].

گروه اپوکسی اضافه شود، این واکنش می‌تواند برای اتصال هیدروژن فسفونات‌ها یا فسفینات‌ها به رزین اپوکسی استفاده شود. تنها مثال از این نوع واکنش دهنده DOPO بوده که تجاری شده است. یکی از مشکلات DOPO تک‌عاملی بودن آن است. از واکنش DOPO و کینون، محصول فنولی دو‌عاملی تولید می‌شود. این محصول می‌تواند با واکنش زنجیرافزای مشابه تترابرمویس فنول A در ساختار رزین اپوکسی قرار گیرد. اگرچه این ماده خواص فیزیکی و سطح بازدارندگی شعله خوبی ایجاد می‌کند، اما به دلیل قیمت زیاد، کاربرد گسترده‌ای پیدا نکرده است [۵۷]. ساختار شیمیایی DOPO در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

رزین‌های اپوکسی فسفردار (مقدار ۱-۳٪ فسفر) از واکنش DOPO با DGEBA سنتز شدند. با افزایش مقدار فسفر، مقدار LOI بیشتری به دست آمد. در رزین پخت‌شده با ۴،۴-دی‌آمینودی‌فنیل سولفون (DDS)، با ازدیاد فسفر از ۰ به ۱/۶٪، مقدار LOI از ۲۲ به ۲۸ افزایش یافت [۵۸]. در شکل ۱۲ ساختار شیمیایی رزین اپوکسی دارای DOPO نشان داده شده است. تعدادی رزین‌های اپوکسی پیشرفته با وزن‌های اکی‌والان اپوکسی متفاوت از دی‌فنول فسفردار واکنش‌پذیر و اثر دی‌گلیسیدیل اتر سنتز شدند و سپس با DDS یا دی‌سیان‌دی‌آمید پخت شدند.

راه پیوند شیمیایی به ساختار متصل هستند، مانند دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A پیش‌واکنش داده‌شده با دی‌فنیل و دی‌آکیل استر فسفات مقایسه کردند. این پژوهشگران نشان دادند، رفتار بازدارندگی شعله نمونه‌های دارای پیوندهای شیمیایی با زنجیر اصلی پلیمر از نمونه‌های دارای مواد افزودنی بیشتر است.

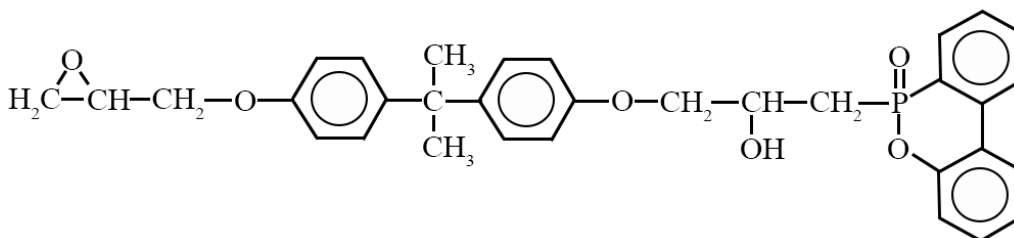
۲-۲-۵ عوامل واکنش‌پذیر فسفردار

تعداد زیادی از ترکیبات فسفردار که به‌عنوان مواد افزودنی استفاده می‌شوند، وزن مولکولی کم دارند. بنابراین، تا حدودی فرار هستند و بدین دلیل امکان خارج شدن آن‌ها از ماتریس پلیمری از راه مهاجرت وجود دارد. بنابراین، به افزایش دوام و بقای این مواد بازدارنده شعله در داخل پلیمر نیاز است. از این رو، اختلاط ترکیبات فسفر عامل‌دار شده داخل ماتریس پلیمری پیشرفتی در این زمینه است. جدیدترین پیشرفت‌ها در زمینه مواد بازدارنده شعله، بازدارنده‌های شعله واکنش‌پذیر هستند که می‌توانند به‌عنوان مونومر برای پلیمر شدن تراکمی و نیز به‌عنوان بازدارنده شعله استفاده شوند.

۳-۲-۵ مونومرهای فسفردار برای سنتز اپوکسی

مجموعه دی‌گلیسیدیل فسفات‌ها، دی‌گلیسیدیل فسفونات‌ها و دی‌گلیسیدیل فسفینات‌ها در آزمایشگاه‌های Siemens AG تهیه شدند. مشخص شد، چنین فسفونات‌ها و فسفینات‌هایی از فسفات‌ها با مقدار یکسان فسفر، به‌صورت مخلوط‌شده داخل شبکه رزین و نیز به‌صورت افزودنی، بسیار کارآمدتر هستند [۵۰].

در مقاله‌های زیادی درباره استفاده از ۹،۱۰-دی‌هیدرو-۹-اکسا-۱۰-فسفانترین-۱۰-اکسید (DOPO) در پلیمرهای مختلفی مانند پلی‌اتیلن، پلی‌آمید، پلی‌وینیل کلرید، رزین اپوکسی و رزین اپوکسی آکریلات بحث شده است [۵۱-۵۶]. رزین اپوکسی نیز می‌تواند با رزین اپوکسی از پیش‌واکنش داده یا به‌عنوان افزودنی واکنش‌پذیر طی فرایند پخت استفاده شود. از آنجا که پیوند P-H می‌تواند به



شکل ۱۲- ساختار شیمیایی رزین اپوکسی دارای DOPO [۵۸].

Fig. 12. Chemical structure of epoxy resin containing DOPO [58].

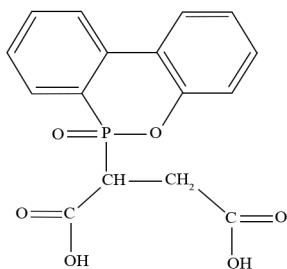
با ۱/۴٪ جرمی فسفر یا ۱۳/۴٪ جرمی برم برای رزین‌های بسیار شبکه‌ای شده به دست آید [۶۱].

دو دی‌اسید فسفردار از واکنش DOPO با مالئیک اسید یا ایتاکونیک اسید سنتز شدند و سپس با دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A به منظور سنتز دو رزین اپوکسی پیشرفته واکنش داده شدند. نتایج نشان داد، دماهای تخریب نمونه‌های پخت‌شده با DDS با مقدار فسفر کاهش یافت، در حالی که محصول زغال با مقدار فسفر افزایش یافت. در هر دو نوع اپوکسی با خاصیت بازدارندگی شعله، اختلاط ۱/۷٪ فسفر به رتبه V-1 منجر شد [۶۲]. در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ به ترتیب ساختارهای شیمیایی مالئیک اسید و ایتاکونیک اسید دارای DOPO نشان داده شده است.

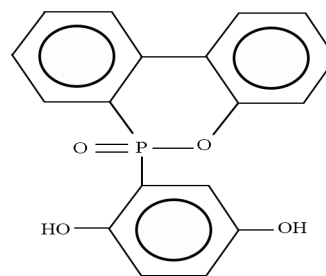
در پژوهش دیگری، دو عامل بازدارنده شعله P-Ph و P-DDS-Ph سنتز شدند (شکل ۱۷). رزین پخت‌شده با P-DDS-Ph در مقایسه با رزین پخت‌شده با P-Ph، خواص بازدارندگی شعله بهتری نشان داد. مقدار LOI مربوط به رزین پخت‌شده با P-DDS-Ph به حدود ۳۳ رسید. رزین‌های پخت‌شده با P-DDS-Ph خواص گرمایی مطلوب‌تری نشان دادند. T_g آن‌ها بیشتر و حدود 224°C بود. $T_{10\%}$ نیز به 330°C رسید که نزدیک به دمای متناظر برای نمونه کنترل بود. همچنین مشخص شد، عامل پخت سنتز شده P-DDS-Ph برای استفاده به عنوان عامل پخت بازدارنده شعله فعال در سامانه‌های اپوکسی برای کاربرد در تجهیزات الکترونیکی-الکترونیک مناسب است [۶۳].

۵-۲-۴ عوامل پخت فسفردار

همانند پلیمرهای اپوکسی، گروه‌های فسفردار می‌توانند داخل ساختار عوامل پخت گنجانده شوند. ۱۰،۹-دی‌هیدرو-۹-اکسا-۱۰-فسفانترین-۱۰-اکسید (DOPO) به طور تجاری در ژاپن و اروپا موجود است و به عنوان بخشی از سامانه پخت برای اپوکسی‌های بازدارنده شعله بدون هالوژن استفاده می‌شود. رزین‌های ترکیبی دارای



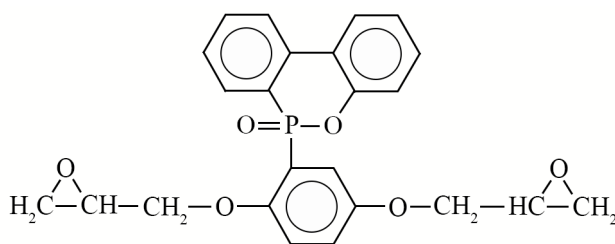
شکل ۱۵- ساختار شیمیایی مالئیک اسید دارای DOPO [۶۲].
Fig. 15. Chemical structure of DOPO-containing maleic acid [62].



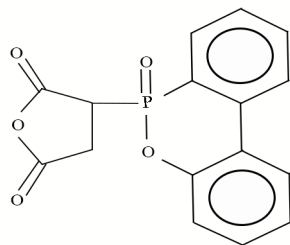
شکل ۱۳- ساختار شیمیایی دی فنول فسفردار واکنش پذیر [۵۹].
Fig. 13. Chemical structure of reactive phosphorus-containing diphenol [59].

نتایج نشان داد، دماهای شروع به تجزیه فرمول‌بندی‌ها دارای عوامل بازدارنده شعله با مقادیر متفاوت فسفر با اپوکسی‌های بدون خاصیت بازدارندگی شعله تقریباً یکسان است. کمتر از ۱٪ محصول زغال در سامانه بدون خاصیت بازدارندگی شعله در دمای 700°C و جو هوا و ۱۰-۱۸٪ محصول زغال در اپوکسی‌های فسفردار به دست آمد. با افزایش مقدار فسفر از ۰ به ۱/۴٪، LOI از ۲۲ به ۲۸ افزایش می‌یابد. زمانی که مقدار فسفر از ۲/۱٪ بیشتر می‌شود، مقدار LOI ثابت می‌ماند. در فرمول‌بندی اپوکسی برای کپسول‌دار کردن تجهیزات الکترونیکی، با مقدار فسفر ۱٪ می‌توان به رتبه V-0 دست یافت، در مقایسه با برم که به مقدار ۷/۲٪ نیاز است [۵۹،۶۰]. در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ به ترتیب ساختارهای شیمیایی دی فنول فسفردار واکنش‌پذیر و دی‌گلیسیدیل اتر نشان داده شده است.

سایر مونومرهای اپوکسی بازدارنده شعله از واکنش دی فنول (شکل ۱۳) با DGEBA یا اپوکسی‌های کارآمد بر پایه نفتالین تهیه شده و با رزین‌های اپوکسی پیشرفته تترابروموبیس فنول A (TBBA) مقایسه شدند. مشخص شد، فسفر نسبت به برم برای دستیابی به خواص بازدارندگی شعله بسیار کارآمدتر است (به نظر می‌رسد، کارایی ۲٪ فسفر معادل ۲۰٪ برم بوده است). رتبه V-0 می‌تواند



شکل ۱۴- ساختار شیمیایی دی گلیسیدیل اتر [۶۰].
Fig. 14. Chemical structure of diglycidyl ether [60].

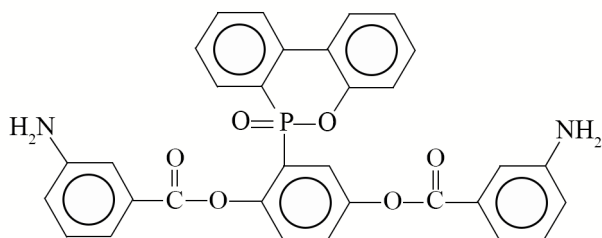


شکل ۱۸- محصول واکنش متیل سوکسینیک انیدرید و DOPO [۶۵].
Fig. 18. The reaction product between methylsuccinic anhydride and DOPO [65].

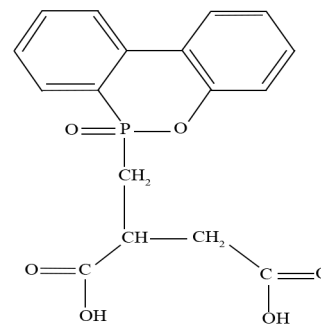
تجاری مانند فتالیک انیدرید و هگزا‌هیدروفتالیک انیدرید نشان دادند [۶۵]. ساختار شیمیایی محصول این واکنش در شکل ۱۸ نشان داده شده است.

DGEBA با دی‌آمین فسفردار سنتز شده از DOPO و ۳-نیتروبنزویل کلرید پخت شد و این رزین با اپوکسی‌های بدون فسفر پخت شده با DDS و DDM مقایسه شد. محصول زغال اپوکسی فسفوریل‌دار شده در دمای ۷۰۰°C و جو نیتروژن ۳۲٪ بود، در حالی که محصول زغال DGEBA/DDS و DGEBA/DDM به ترتیب ۱۵ و ۱۳٪ بود. این نتایج با اندازه‌گیری‌های LOI بیشتر تأیید شد. مقادیر LOI نمونه‌های DGEBA/DDS و DGEBA/DDM، به ترتیب ۲۲ و ۲۱ به دست آمد، در حالی که مقدار LOI اپوکسی فسفردار ۳۰ بود. ارتباط مقدار زیاد محصول زغال و مقادیر LOI به این موضوع اشاره دارد که بازدارندگی شعله رزین‌های اپوکسی با استفاده از دی‌آمین فسفردار به‌عنوان عامل پخت افزایش یافته است [۶۶]. در شکل ۱۹ ساختار شیمیایی این دی‌آمین فسفردار نشان داده شده است.

Chiu و همکاران [۶۷] دی‌آمین‌های دارای دو گروه DOPO را سنتز کردند. ساختارهای فسفین اکسید به‌منظور القای خواص بازدارندگی شعله در عوامل پخت به‌کار گرفته می‌شوند. زیرا فسفین اکسید از



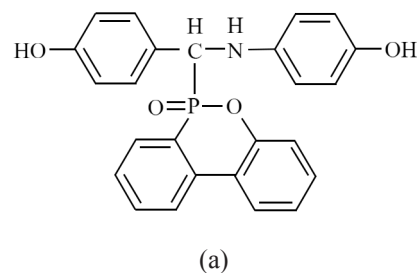
شکل ۱۹- ساختار شیمیایی دی‌آمین فسفردار [۶۶].
Fig. 19. Chemical structures of phosphorus-containing diamine [66].



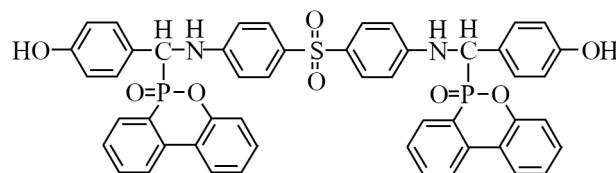
شکل ۱۶- ساختار شیمیایی ایتاکونیک اسید دارای DOPO [۶۲].
Fig. 16. Chemical structure of DOPO-containing itaconic acid [62].

DOPO با مقدار فسفر کمتر از ۳٪ به رتبه UL-94 V-0 دست یافتند. این مقدار برای الزامات لایه‌گذاری‌های الکتریکی کافی است. با وجود این، در مطالعه‌ای با استفاده از گرماسنجی مخروطی نشان داده شد، لایه‌گذاری با این مقدار فسفر برای الزامات بازدارندگی شعله در کاربردهای هوافضا کافی نیست [۶۴].

متیل سوکسینیک انیدرید با DOPO واکنش داده شد و از محصول آن به‌عنوان عامل بازدارنده شعله واکنش‌پذیر به‌منظور پخت DGEBA استفاده شد. رزین‌های اپوکسی پخت شده با این نوع فسفینات انیدرید مقادیر LOI و محصولات زغال بیشتری در مقایسه با انیدریدهای



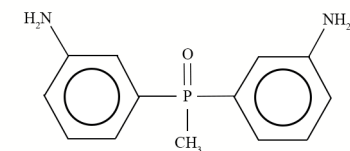
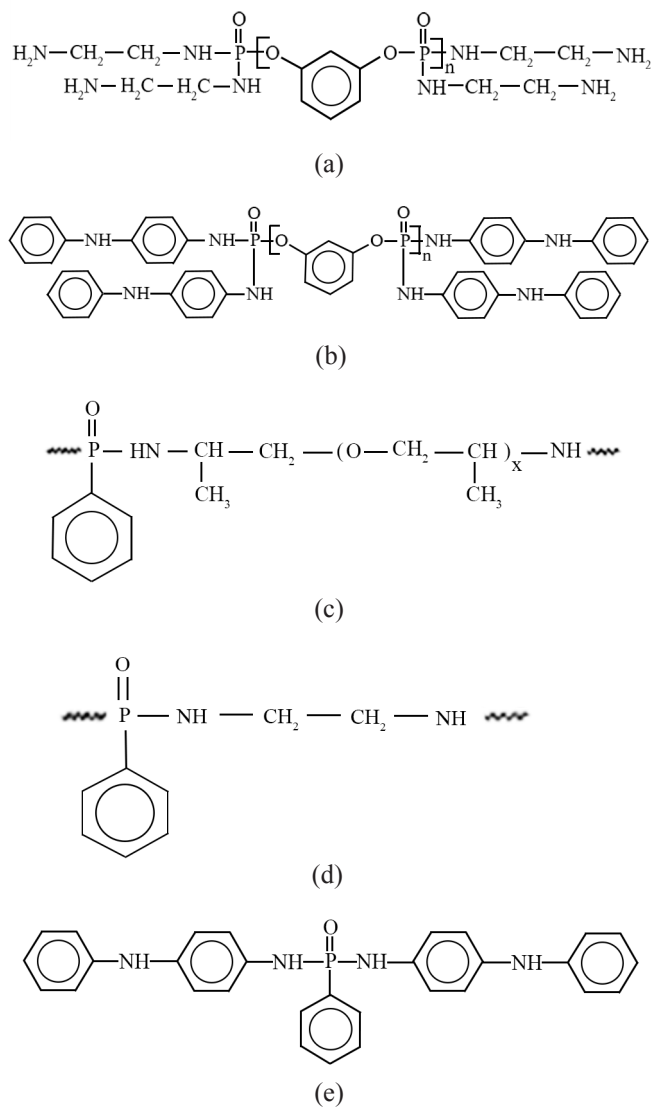
(a)



(b)

شکل ۱۷- ساختار شیمیایی عوامل پخت بازدارنده شعله P-Ph و P-DDS-Ph [۶۳]

Fig. 17. Chemical structure of flame-retardant curing agents P-Ph and P-DDS-Ph [63].



شکل ۲۰- بیس (آمینوفنیل)متیل فسفین اکسید [۶۸].

Fig. 20. Chemical structures of bis(aminophenyl)methylphosphine oxide [68].

نظر گرمایی بسیار پایدار است. از فسفین اکسید حلقوی در رزین‌های اپوکسی متفاوتی شامل اپوکسی‌های نوع نفتالین و نوولاک، استفاده شد. اغلب کامپوزیت‌ها رتبه V-0 را در مقدار ۱/۵-۲٪ فسفر کسب کردند. چند کار پژوهشی [۶۸،۶۹] درباره بیس (آمینوفنیل)متیل فسفین اکسید (BAMPO) که ساختار شیمیایی آن در شکل ۲۰ نشان داده شده و نیز عملکرد گرمایی و سوختن آن انجام شده است. Gupta [۶۸] گزارش کردند، کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف شیشه بر پایه DGEBA و BAMPO مقادیر LOI بیشتری را در مقایسه با کامپوزیت‌های بر پایه DGEBA/DDS نشان دادند. رزین‌های اپوکسی پخت‌شده با BAMPO نیز محصولات زغال بیشتری در مقایسه با سامانه پخت‌شده با DDS نشان دادند. رزین‌های اپوکسی فسفردار در مقایسه با نمونه پخت‌شده با DDS که تا منبع شعله حذف نشود، به سوختن ادامه می‌دهند، خواص خودخاموش‌شوندگی نشان دادند. آزمایش گرماسنجی مخروطی نشان داد، سرعت رهائش گرما زمانی کم شده است که غلظت فسفر افزایش می‌یابد.

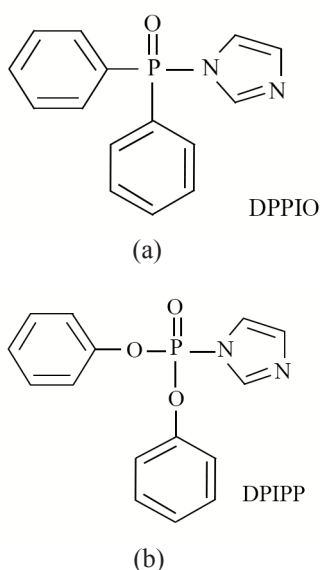
دو مجموعه پلی‌آلکیلن آمین‌های فسفردار، با و بدون گروه‌های آروماتیک، از واکنش فسفریل کلرید با پلی‌اتر آمین، اتیلن دی‌آمین و N-فنیل-۴،۱-فنیل-دی‌آمین سنتز شدند. پلیمرهای اپوکسی بدون فسفر مقدار LOI، ۱۸-۲۱ داشتند، در حالی که LOI در نمونه‌های فسفردار، ۲۲-۳۱ بود. ترکیبات دارای گروه‌های آروماتیک و فسفر زیادتیر به LOI بیشتر منجر شدند [۷۰]. در شکل ۲۱ ساختارهای شیمیایی پلی‌آلکیلن آمین‌های فسفردار نشان داده شده است.

Ito و Miyake [۷۱] استفاده از آمید تک‌عاملی (شکل ۲۲) را پیشنهاد دادند که از واکنش دی‌اتیل فسفیت با آکریل‌آمید تهیه شده بود. این ماده در رزین‌های اپوکسی بسیار کارآمد است و برای بسته‌بندی تجهیزات الکترونیکی استفاده می‌شود. عامل پخت با خاصیت بازدارندگی شعله از دی‌اتیل فسفونیک *p*-فنیل‌دی‌آمین دی‌آمید (DEPPPD) سنتز شد (شکل ۲۳). طبق نتایج، این عامل سازگاری خوبی با رزین اپوکسی و خاصیت بازدارندگی شعله عالی نشان داد. با افزودن ۴۵ phr از این عامل پخت، شاخص حدی

شکل ۲۱- ساختارهای شیمیایی پلی‌آلکیلن آمین‌های فسفردار [۷۰].
Fig. 21. Chemical structures of phosphorus-containing poly-alkylene amines [70].

اکسیژن ۳۱/۱٪، استحکام ضربه‌ای ۶/۵۰ kJ/m²، استحکام کششی ۴۸/۲۱ MPa و استحکام چسبندگی ۱۴۱/۶۱ MPa به دست آمد. با افزایش مقدار عامل بازدارنده شعله، محصول زغال افزایش و خواص بازدارندگی شعله بهبود یافت [۷۲].

ایمیدازول‌ها عوامل پختی هستند که مانند آمین نوع سوم با انجام پلیمرشدن آنیونی، رزین اپوکسی را پخت می‌کنند. این نوع عوامل پخت عمر مفید نسبتاً طولانی دارند و در دمای ۸۰°C تا ۱۲۰°C به سرعت رزین اپوکسی را پخت می‌کنند. برای کاهش فعالیت ایمیدازول‌ها و ایجاد سامانه رزین اپوکسی تک‌جزئی معمولاً این عوامل پخت را به صورت ترکیب با سایر مواد به کار می‌برند [۷۳].

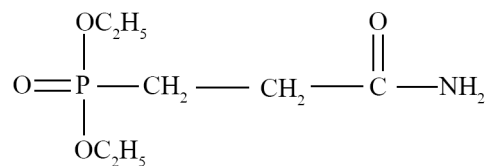


شکل ۲۴- ساختار عوامل پخت بازدارنده شعله نهان DPPIO و DPIP [۷۳].

Fig. 24. Chemical structure of latent flame-retardant curing agent DPPIO and DPIP [73].

m-آمینوفنیلن فنیل فسفین اکسید اولیگومر (APPOO) را سنتز کرده و خواص آن را بررسی کردند. همچنین، اثر این عامل پخت را بر خواص مکانیکی و مقدار جذب رطوبت مطالعه کردند. مقدار LOI رزین اپوکسی دارای این عامل پخت به ۳۴/۸٪ رسید و نمونه‌ها با ضخامت ۱/۶ و ۳ mm به ترتیب رتبه V-2 و V-1 را در آزمون UL-94 کسب کردند. آزمون TGA نشان داد، با افزایش مقدار فسفر دمای شروع تخریب کاهش اما زغال باقی‌مانده در دمای زیاد افزایش می‌یابد. با افزودن این عامل پخت، لایه زغال فشرده و همگنی تشکیل می‌شود که می‌تواند از انتقال گرما و اکسیژن به داخل لایه زیری پلیمر جلوگیری کند. رزین‌های اپوکسی پخت‌شده با *m*-آمینوفنیلن فنیل فسفین اکسید اولیگومر مقاومت جذب آب عالی دارند، اما افزودن این عامل به رزین اپوکسی خواص مکانیکی آن را کاهش داده است. در شکل ۲۶ ساختار شیمیایی عامل پخت بازدارنده شعله APPPOO نشان داده شده است.

Wu و همکاران [۷۶] با افزودن ساختار تری‌آزین به ۱۰،۵-دی‌هیدروفسفازین-۱۰-اکسید (DPPA)، عامل پخت با خاصیت بازدارندگی شعله جدیدی را با نام تری‌آزین عامل‌دار شده با ۱۰،۵-دی‌هیدروفسفازین-۱۰-اکسید (TRIDPPA) سنتز کردند. این ماده به‌عنوان کمک‌عامل پخت به‌همراه عامل پخت ۴،۴-دی‌آمینودی‌فنیل متان (DDM) برای رزین اپوکسی استفاده



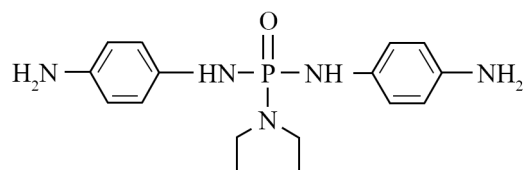
شکل ۲۲- ساختار شیمیایی امید تک‌عاملی فسفردار [۷۱].

Fig. 22. Chemical structure of phosphorus-containing mono-functional amide [71].

Xu و همکاران [۷۳] دو نوع از مشتقات ایمیدازول با نام‌های ۱-(دی‌فنیل فسفینیل)-۱H-ایمیدازول (DPPIO) و دی‌فنیل ۱H-ایمیدازول-۱-یل فسفونیت (DPIP) را طراحی و سنتز کرده و به‌عنوان عوامل پخت بازدارنده شعله نهان رزین اپوکسی استفاده کردند. مشخصه‌های نهان‌بودن این عوامل با رئومتر دینامیکی تأیید شد. هر دو نمونه DPPIO/EP و DPIP/EP در دمای محیط پایدار باقی ماندند، اما با افزایش دما تا ۱۵۰°C پخت شدند. نمونه دارای DPPIO به مدت ۶/۵ min ژل شد و به‌سرعت به پخت کامل رسید. نتایج آزمون TGA نشان داد، هر دو عامل پخت زغال باقی‌مانده بیشتر و مقدار تخریب کمتری نسبت به نمونه مرجع (رزین اپوکسی دارای متیل ایمیدازول) داشتند. با افزودن ۱۵٪ وزنی DPPIO و DPIP، مقدار LOI آن‌ها از ۲۱ مربوط به نمونه مرجع به ۳۸ و ۳۱/۵٪ افزایش یافت و رتبه UL-94 V-0 را به‌دست آوردند. در شکل ۲۴ ساختار شیمیایی عوامل پخت بازدارنده شعله نهان DPPIO و DPIP نشان داده شده است.

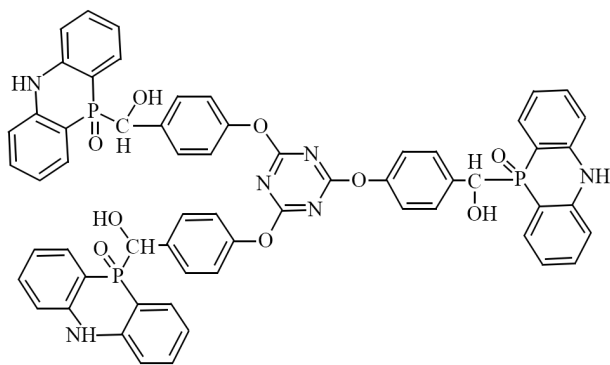
Guo و همکاران [۷۴] عامل پخت بازدارنده شعله را بر نانوذرات منیزیم اکسید پیوند زدند. آن‌ها نشان دادند، این نانوذرات با اندازه ذره تقریباً ۱/۴ nm که عامل پخت بر آن پیوند خورده عامل پخت مؤثری برای رزین اپوکسی است. در شکل ۲۵ ساختار این عامل پخت نشان داده شده است.

Xu و همکاران [۷۵] عامل بازدارنده شعله فسفردار



شکل ۲۳- ساختار شیمیایی عامل پخت بازدارنده شعله DEPPPD [۷۲].

Fig. 23. Chemical structure of flame-retardant curing agent DEPPPD [72].



شکل ۲۷- ساختار شیمیایی تری‌آزین عامل‌دار شده با ۵،۱۰-دی‌هیدرو-۱۰-اکسید فنوسفازین (TRIDPPA) [۷۶].

Fig. 27. Chemical structure of 5,10-dihydro-phenohosphazine-10-oxide functioned triazine (TRIDPPA) [76].

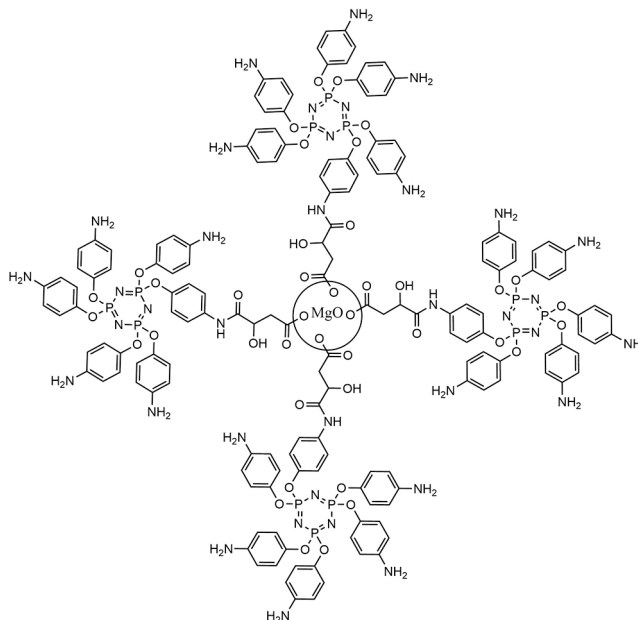
(DPPC) با افزودن دی‌فنیل‌فسفریل کلرید (DPPC-DDS-DPPC) به یک و دو سمت ۴،۴-دی‌آمینودی‌فنیل سولفون (DDS) سنتز و خواص بازدارندگی شعله و خاصیت نهان آن‌ها بررسی شد. بر اساس نتایج، آمیزه‌های دارای DDS-DPPC و DPPC-DDS-DPPC پایداری گرمایی بهتر و زغال باقی‌مانده بیشتری نسبت به نمونه شاهد Epoxy/Dicy نشان دادند. همچنین، در نمونه دارای DPPC-DDS-DPPC حتی پس از گذشت ۱۲۰ روز هیچ گونه افزایش گرانی دیده نشد، در حالی که گرانی رزین اپوکسی دارای DDS-DPPC پس از ۹۰ روز افزایش یافت. رزین اپوکسی دارای عامل پخت بازدارنده شعله DPPC-DDS-DPPC رتبه UL-94 V-0 و آمیزه دارای DDS-DPPC رتبه UL-94 V-1 را به دست آوردند. در شکل ۲۸ ساختار شیمیایی عوامل پخت بازدارنده شعله نهان DDS-DPPC و DPPC-DDS-DPPC نشان داده شده‌اند [۷۷].

۶- آزمون‌های استفاده‌شده برای بررسی بازدارندگی شعله

اشتعال مواد پلیمری فرایند پیچیده‌ای است که انتقال جرم، انتقال انرژی و گرما، دینامیک سیال‌ها و فرایند تجزیه در آن دخیل هستند. مقدار اشتعال‌پذیری مواد پلیمری می‌تواند با سرعت گسترش آتش و مقدار گرمای آزاد شده مشخص شود. در ادامه، آزمون‌های استفاده‌شده برای سنجش بازدارندگی شعله بررسی می‌شوند.

۶-۱ آزمون UL-94

نتایج آزمون UL-94 در صنعت به‌عنوان معیاری از قابلیت آتش‌گیری

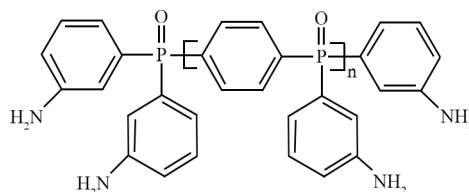


شکل ۲۵- ساختار شیمیایی عامل پخت بازدارنده شعله پیوندخورده بر نانوذرات منیزیم اکسید [۷۴].

Fig. 25. Chemical structure of flame retardant curing agent grafted on magnesium oxide nanoparticles [74].

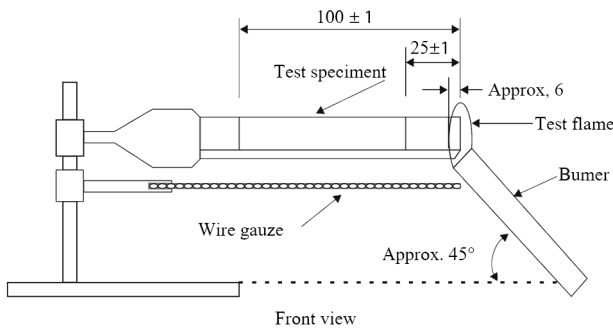
شد. رزین اپوکسی با ۱٪ وزنی TRIDPPA، که مقدار فسفر آن فقط ۰/۰۸۶٪ وزنی بود، رتبه UL-94 V-0 و مقدار LOI، ۳۰/۷٪ را کسب کرد. در مقایسه با رزین اپوکسی خالص، دمای انتقال شیشه‌ای رزین اپوکسی با ۱٪ وزنی TRIDPPA تا ۵°C افزایش یافت. نتایج مکانیکی رزین اپوکسی دارای TRIDPPA نیز بررسی شد. نشان داد، وجود حلقه تری‌آزین در شبکه رزین اپوکسی پخت‌شده موجب افزایش خواص مکانیکی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص شده است. در شکل ۲۷ ساختار شیمیایی عامل پخت بازدارنده شعله تری‌آزین عامل‌دار شده با ۵،۱۰-دی‌هیدروفنوسفازین-۱۰-اکسید نشان داده شده است.

در مطالعه دیگری، دو عامل پخت بازدارنده شعله (DPPC-DDS) و



شکل ۲۶- ساختار شیمیایی عامل پخت بازدارنده شعله نهان *m*-آمینو فنیل فنیل فسفین اکسید اولیگومر [۷۵].

Fig. 26. Chemical structure of *m*-aminophenylene phenyl phosphine oxide oligomer flame retardant curing agent [75].

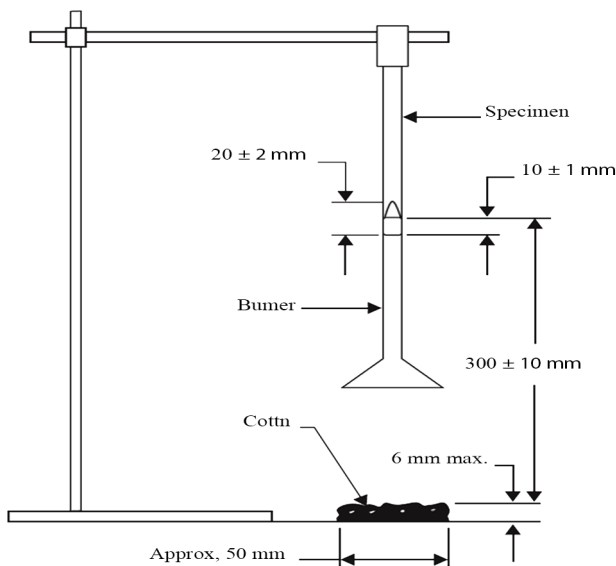


شکل ۲۹- آزمون سوختن افقی طبق استاندارد ASTM D635 [۸۰].
Fig. 29. The horizontal burn test in ASTM D635 [80].

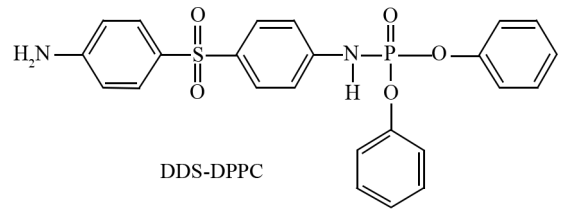
با ابعاد $125 \times 13 \times 3 \text{ mm}^2$ نیاز است. نمونه به مدت ۱۰ s دو مرتبه در معرض شعله قرار می‌گیرد و زمان سوزش و چکه کردن نمونه یادداشت می‌شود (شکل ۳۰). زمان شعله‌ور شدن (t_1 , afterflame time)، پس از اولین ۱۰ s اعمال شعله و سپس زمان شعله‌ور شدن (t_2) و زمان پس‌فروزش (t_3 , afterglow time) (گداختگی بخش سوخته پس از توقف اعمال شعله)، پس از دومین ۱۰ s اعمال شعله یادداشت می‌شوند. طبق استاندارد، نتایج آزمون می‌تواند در درجه‌های مختلف V-0، V-1، V-2 یا NR مطابق جدول ۱ دسته‌بندی شوند [۸۴-۷۹].

۶-۲ شاخص حدی اکسیژن

از این آزمون برای مشخص کردن اشتعال‌پذیری نسبی مواد استفاده شده و طبق استانداردهای ASTM D2863، ISO 4589-2 و NES 714

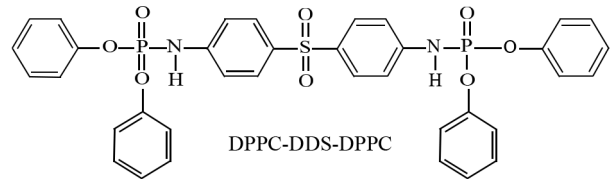


شکل ۳۰- آزمون سوختن عمودی طبق استاندارد ASTM D3801 [۸۰].
Fig. 30. The vertical burn test in ASTM D3801 [80].



DDS-DPPC

(a)



DPPC-DDS-DPPC

(b)

شکل ۲۸- ساختار شیمیایی عوامل پخت بازدارنده شعله نهان
DDS-DPPC و DPPC-DDS-DPPC [۷۷].

Fig. 28. Chemical structure of latent flame-retardant curing agent DDS-DPPC and DPPC-DDS-DPPC [77].

پلیمرها پذیرفته شده است. از این نتایج برای مقایسه و تأیید کیفی محصولات مختلف پلیمری به‌طور گسترده استفاده می‌شود. در این آزمون، زمان سوختن نمونه در فاصله‌ای مشخص برای محاسبه سرعت سوختن اندازه‌گیری می‌شود. هر چقدر زمان سوختن نمونه طولانی‌تر یا سرعت سوزش محاسبه‌شده کمتر باشد، نمونه مدنظر اشتعال‌پذیری کمتری دارد [۷۸].

این آزمون بسته به نحوه نگه‌داشتن نمونه به دو نوع متفاوت افقی و عمودی انجام می‌شود. هر آزمون از استاندارد ویژه‌ای پیروی می‌کند. در آزمون سوختن افقی (UL-94 H)، سرعت سوختن در نمونه‌ای با ابعاد ۱۳ mm در فاصله ۱۰۰ mm و در طول ۷۵ mm از نمونه پس از اعمال شعله به مدت ۳۰ s ارزیابی می‌شود. مدت زمان سوختن نمونه در فاصله ۷۵ mm اندازه‌گیری و سرعت سوزش برحسب mm/min گزارش می‌شود. در صورت نبود شعله قابل دیدن، خاموش شدن شعله بین فاصله‌های علامت‌گذاری شده ۲۵ و ۱۰۰ mm یا سرعت سوزش ۴۰ mm/min تا رسیدن به فاصله علامت‌گذاری شده ۱۰۰ mm، نمونه‌ها در دسته سوختن افقی (horizontal burning, HB) قرار می‌گیرند. شکل ۲۹ نحوه انجام آزمون سوختن افقی در آزمون UL-94 را نشان می‌دهد [۸۳-۷۹].

آزمون سوختن عمودی (UL-94 V) آزمونی آزمایشگاهی برای تعیین تمایل به اشتعال در حالت عمودی است. آزمون می‌تواند به‌طور مستقیم عکس‌العمل مواد را پس از اعمال شعله ارزیابی کند. بر مبنای استاندارد ASTM D3801 (معادل با استاندارد UL-94)، به پنج نمونه

جدول ۱- دسته‌بندی مواد در آزمون سوختن عمودی [۸۱].

Table 1. Material classification of vertical burn test [81].

V-2	V-1	V-0	معیارهای آزمون
≤ 30 s	≤ 30 s	≤ 10 s	زمان شعله‌ور شدن برای هر نمونه، t_1 یا t_2
≤ 250 s	≤ 250 s	≤ 50 s	زمان شعله‌ور شدن کلی (t_1 و t_2 برای پنج نمونه)
≤ 60 s	≤ 60 s	≤ 30 s	زمان شعله‌ور شدن و زمان پس‌فروزش برای هر نمونه پس از دومین اعمال شعله (t_2+t_3)
خیر	خیر	خیر	شعله‌ور شدن و پس‌فروزش هر نمونه تا میله نگه‌دارنده
بله	خیر	خیر	شعله‌ور شدن نشانگر پنبه به وسیله ذرات یا قطره‌های شعله‌ور

است (هر چقدر LOI بیشتر باشد، خاصیت بازدارندگی شعله بهتر است) [۸۶-۸۰]. شاخص حدی اکسیژن به‌طور نظری و از معادله Van Krevelen (معادله ۱) نیز قابل محاسبه است [۸۸، ۸۷]:

$$LOI = 17.5 + 0.4CR \quad (1)$$

در این معادله، CR، مقدار خاکستر باقی‌مانده در انتهای آزمون تجزیه گرمائوزنی در جو گاز خنثی است.

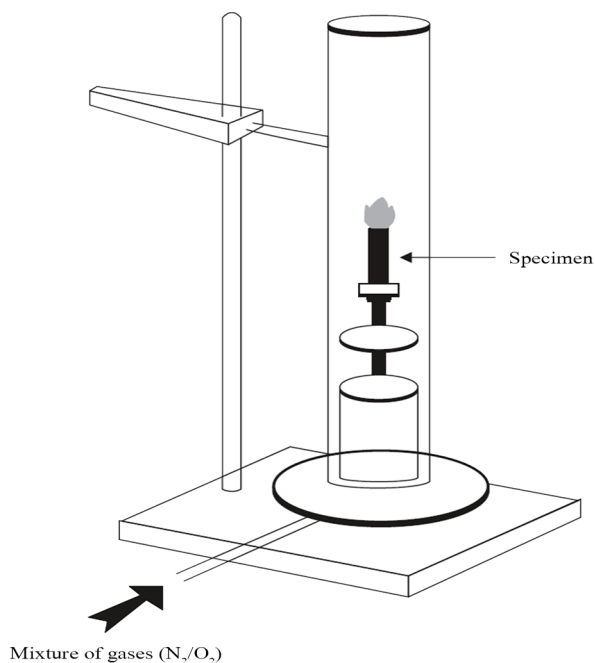
۶-۳ گرماسنجی مخروطی

گرماسنج مخروطی یکی از مهم‌ترین دستگاه‌ها در مهندسی ایمنی آتش بوده که از آن در پژوهش‌های بسیاری استفاده می‌شود و در بررسی عملکرد مواد در حال سوختن کاربرد زیادی دارد. این دستگاه از بخش‌های زیر تشکیل شده است:

- گرم‌کن برقی مخروطی شکل؛
- نگه‌دارنده نمونه؛
- سامانه گاز خروجی حساس به اکسیژن؛
- دستگاه اندازه‌گیری جریان؛
- بخش جرقه‌زنی؛
- سامانه بررسی و ثبت نتایج و
- بخش اندازه‌گیری کاهش جرم نمونه.

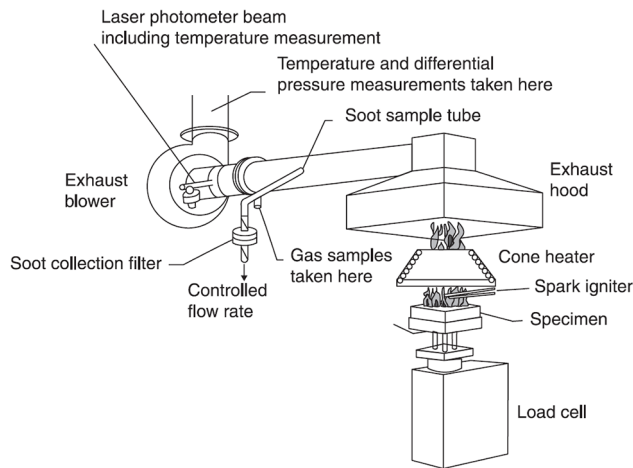
عکس دستگاه گرماسنج مخروطی در شکل ۳۲ نشان داده شده است. در این آزمون نمونه با ورقه آلومینیم و پشم پوشانده شده است و از گرم‌کن مخروطی شکل به منظور شعله‌ور کردن نمونه استفاده می‌شود. در نبود این بخش از دستگاه، اندازه‌گیری دما، فشار و مقدار دود خارج‌شده از نمونه بسیار سخت می‌شود. تهویه بخش مهمی از گرماسنج مخروطی است و دستگاه به منبع آب کوچک برای خنک‌سازی و تنظیم دمای سامانه نیاز دارد.

انجام می‌شود. شاخص حدی اکسیژن (LOI) به‌عنوان کمترین غلظت اکسیژن در ترکیبی از اکسیژن و نیتروژن است که در دمای معمولی و شرایط ویژه باعث اشتعال نمونه می‌شود و اشتعال آن به مدت ۳ min ادامه می‌یابد. نمونه با شاخص اکسیژن زیاد، کمترین اشتعال‌پذیری را دارد. در این آزمون، نمونه به‌طور عمودی در مرکز ستون شیشه‌ای دستگاه قرار می‌گیرد (شکل ۳۱). غلظت اکسیژن بر اساس شرایط کاربردی نمونه انتخاب می‌شود. این آزمون تا وقتی ادامه می‌یابد که غلظت اکسیژن به کمترین مقدار لازم برای اشتعال نمونه‌ها و پایداربودن آن به مدت ۳ min برسد. نمونه‌هایی که به راحتی اشتعال‌پذیرند، مقدار LOI کمتر از ۲۱٪ (درصد اکسیژن هوا) دارند. در حالی که در نمونه‌های مقاوم به شعله، این مقدار بیش از ۲۱٪



شکل ۳۱- طرحی از دستگاه LOI [۸۲].

Fig. 31. LOI schema [82].



شکل ۳۳- طرحی از گرماسنج مخروطی [۸۲].

Fig. 32. Cone calorimeter schema [82].

آن‌ها، سرعت گسترش آتش مشخص می‌شود [۸۹]. این آزمون طبق استانداردهای ASTM E1354، ISO 5660، E1474، E1740، F1550، D6113 و ULC 135 و BS 476 انجام می‌شود. قاعده کلی در آزمون گرماسنج مخروطی، اندازه‌گیری مقدار کاهش غلظت اکسیژن در گازهای حاصل از سوختن در نمونه است که معمولاً سطح نمونه با ابعاد $100 \times 100 \text{ mm}^2$ و ضخامت 50 mm (ضخامت‌های 3 mm نیز مطلوب است) در معرض تابش گرمایی $100-0 \text{ kW/m}^2$ قرار می‌گیرد. گازهای فرار حاصل از نمونه گرماداده‌شده تحت جرعه الکتریکی شعله‌ور شده و برای بررسی بیشتر بررسی می‌شوند. با تحلیل نتایج، سرعت گرمای آزاد شده و مقدار گازهای سمی در نمونه به دست می‌آید. همچنین با اندازه‌گیری مقدار تضعیف پرتوی لیزر به وسیله دود می‌توان مقدار دود تولید شده را تخمین زد. افزون بر این، با قرار گرفتن نمونه روی حسگر وزنی، مقدار اتلاف جرم نمونه حین سوختن مشخص می‌شود. برای بررسی دقیق، نمونه باید در شارهای گرمایی متفاوت (25 ، 35 ، 50 و 75 kW/m^2) ارزیابی شود. سطح نمونه مسطح بوده و نمونه مورد آزمایش نمایانگر محصول تا آنجا که ممکن است، باید شبیه به محصول نهایی باشد [۹۶-۹۰]. این آزمون در مرکز تحقیقات ساختمان و مسکن انجام پذیر است.

۷- نتیجه‌گیری

بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار نقش بسیار عمده‌ای در بازدارندگی

با استفاده از این آزمون، مقدار اشتعال‌پذیری و گازهای سمی و دود آزاد شده اندازه‌گیری می‌شود. همچنین، با توسعه گرماسنج مخروطی می‌توان مجموعه‌ای از پارامترهای شیمیایی و فیزیکی سوختن را ارزیابی کرد. در حال حاضر گرماسنج مخروطی مهم‌ترین دستگاه در مقیاس آزمایشگاهی در زمینه آزمون آتش است. نحوه انجام این آزمون و بخش‌های مختلف دستگاه گرماسنج مخروطی در شکل ۳۳ نشان داده شده است.

گرماسنج مخروطی دستگاهی است که با آن رفتار نمونه‌های کوچک از مواد در حال سوختن و در فاز متراکم مطالعه می‌شود. این آزمون برای ارزیابی مواد در حال سوختن، مدل‌سازی رایانه‌ای، اهداف طراحی، توسعه و پیش‌بینی آتش به کار می‌رود. پژوهشگران از نتایج آزمون گرماسنجی مخروطی می‌توانند به طور مستقیم استفاده کنند یا با بهره‌گیری از این نتایج در معادله‌ها و مدل‌های ریاضی، گسترش آتش را پیش‌بینی کنند [۸۲-۸۰]. در این آزمون، پارامترهایی نظیر بیشینه و میانگین مقدار گرمای آزاد شده، گرمای آزاد شده کل، گرمای سوختن مؤثر، منطقه ویژه اطفاء، سرعت جریان خروجی، سرعت اتلاف جرم، جرم نهایی نمونه، زمان سوختن پایدار، غلظت اکسیژن، کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید، گازهای سمی و چگالی دود را می‌توان برحسب زمان اندازه‌گیری کرد. بیشینه مقدار گرمای آزاد شده و سرعت رسیدن به آن، پارامترهایی هستند که با سنجش



شکل ۳۲- دستگاه گرماسنج مخروطی [۸۱].

Fig. 32. Cone calorimeter instrument [81].

بازدارنده‌های شعله واکنش‌پذیر و افزودنی فسفردار برای جایگزینی در بسیاری از کاربردهایی استفاده می‌شوند که از بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار استفاده می‌شد.

بازدارنده‌های شعله بدون هالوژن مانند نوع فسفردار می‌توانند عملکرد مهم و کارآمد مانند تشکیل زغال در فاز متراکم داشته باشند. پژوهش‌ها نشان داد، عملکرد فاز گاز می‌تواند در بازدارندگی شعله بسیار مهم باشد. در بازدارنده‌های شعله فسفردار رادیکال PO نقش بسیار مهمی در فاز گاز ایفا می‌کند. پژوهش‌های زیادی درباره استفاده از DOP و مشتقات آن برای سنتز مونومرهای واکنش‌پذیر اپوکسی فسفردار انجام شده است. ادغام DOP با ترکیباتی با ساختار آروماتیک (مانند کینون) به دلیل نیاز به مقدار کم فسفر برای رسیدن به رتبه V-0 و مقدار LOI زیاد می‌تواند برای گسترش زنجیر رزین‌های اپوکسی استفاده شود. همچنین، DOP قابلیت استفاده شدن به عنوان بخشی از سامانه پخت رزین‌های اپوکسی را دارد. بیس‌گلیسیدیل آریل یا آلکیل فسفونات‌ها به‌طور گسترده به‌عنوان مونومر همراه با رزین‌های اپوکسی مطالعه شدند. ساختار فنیل فسفونات به دلیل کارایی و پایداری گرمایی زیاد به‌طور گسترده در ساختار رزین‌های اپوکسی استفاده شده است. اکسیدهای تری‌فنیل فسفین جایگزین شده با آمین یا اکسیدهای دی‌فنیل آلکیل فسفین به دلیل پایداری گرمایی زیاد توجه ویژه‌ای را به‌عنوان عوامل پخت بالقوه برای رزین‌های اپوکسی جلب کرده‌اند.

۸- علائم اختصاری

TPP	Triphenyl phosphate	EADP	2-((9-[(4,6-Diamino-1,3,5-triazin-2-yl) amino]-3,9-dioxido-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan-3-yl}oxy) ethyl methacrylate
RDP	Resorcinol bis(diphenylphosphate)	RPUF	Rigid polyurethane foam
BADP	Bisphenol A diphenyl phosphate	TSPB	Toluidine spirocyclic pentaerythritol bisphosphonate
TCP	Tricresyl phosphate	ODDP	Octahydro-2,7-di(N,N-dimethylamino)-1,6,3,8,2,7-dioxadiazadiphosphecine
DMMP	Dimethyl methyl phosphonate	HDT	Heat deflection temperature
PPO/HIPS	Polyphenylene oxide/high impact polystyrene	DGEBA	Diglycidyl ether of bisphenol A
PC/ABS	Polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene	TBBA	Tetrabromobisphenol A
EVA	Ethylene vinyl acetate	DGEBC	Diglycidylether of 1,1-dichloro-2,2-bis(4-hydroxyphenyl) ethylene
ATH	Aluminium trihydroxide	APP	Ammonium polyphosphate
MDH	Magnesium hydroxide	DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphahenanthrene-10-oxide
PSiN	[(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilazanediy)di-1,2-ethanediy]bis(diphenylphosphine oxide)		
POSS	Polyhedral oligomeric silsesquioxanes		
PER	Pentaerythritol		
HUMCS	Chitosan/urea compound based phosphonic acid melamine salt		

DDS	4,4-Diaminodiphenyl sulfone	APPPOO	<i>m</i> -Aminophenylene phenyl phosphine oxide oligomer
Dicy	Dicyandiamide	DPPA	5,10-Dihydro-phenophosphazine-10-oxide
P-Ph	DOPO-containing 4-[(phenylamino)methyl] phenol	TRIDPPA	5,10-Dihydro-phenophosphazine-10-oxide functioned triazine
P-DDS-Ph	DOPO-containing Mannich-type bases	DPPC	Diphenyl phosphoryl chloride
DDM	4,4-Diaminodiphenyl methane	TGA	Thermogravimetric analysis
BAMPO	Bis(3-aminophenyl)methylphosphine oxide	LOI	Limiting oxygen index
DEPPPD	Diethyl phosphonic <i>p</i> -phenylenediamine diamide		
DPPIO	1-(Diphenylphosphinyl)-1H-imidazole oxide		
DPIPP	Diphenyl 1H-imidazol-1-ylphosphonate		

۹- مراجع

- Levchik S.V. and Weil E.D., A Review of Recent Progress in Phosphorus-Based Flame Retardants, *J. Fire Sci.*, **24**, 345-364, 2006.
- Veen I.V.D. and Boer J.D., Phosphorus Flame Retardants: Properties, Production, Environmental Occurrence, Toxicity and Analysis, *Chemosphere*, **88**, 1119-1153, 2012.
- Choudhury A.K.R., Advances in Halogen-Free Flame Retardants, *Tre. Text. Fashion Desig.*, **1**, 70-74, 2018.
- Weil E.D., Levchik S.V., and Verlag C.H., *Flame Retardants for Plastic and Textile: Practical Application*, Elsevier, Munich, **2**, 125-132, 2009.
- Schartel B., Phosphorus-Based Flame Retardancy Mechanisms- Old Hat or a Starting Point for Future Development?, *Materials*, **3**, 4710-4745, 2010.
- Barikani M., Askari F., Barikani M., and Barmar M., Effect of Fire Retardants in Improvement of Combustion Restriction and Thermal Decomposition of Polyurethane Foams: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 3-31, 2011.
- Hull T.R., Witkowski A., and Hollingbery L., Fire Retardant Action of Mineral Fillers, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 14621469, 2011.
- Hollingbery L.A. and Hull T.R., The Fire Retardant Behaviour of Huntite and Hydromagnesite, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 2213-2225, 2010.
- Blyznyuk O., Vasilchenko A., Ruban A., and Bezuhla Y., Improvement of Fire Resistance of Polymeric Materials at Their Filling with Aluminosilicates, *Mater. Sci. Forum*, **1006**, 55-61, 2020.
- Hollingbery L.A. and Hull T.R., The Thermal Decomposition of Natural Mixtures of Huntite and Hydromagnesite, *Thermochim. Acta*, **528**, 45-52, 2012.
- Khotbehsara M.M., Manalo A., Aravinthan T., Ferdous W., Nguyen K.T.Q., and Hota G., Ageing of Particulate-Filled Epoxy Resin under Hygrothermal Conditions, *Constr. Buil. Mat.*, **249**, 118846-118852, 2020.
- Zhou T., He X., Guo C., Yu J., Lu D., and Yang Q., Synthesis of a Novel Flame Retardant Phosphorus/Nitrogen/Siloxane and Its Application on Cotton Fabrics, *Text. Res. J.*, **85**, 701-708, 2015.
- Li Z.S., Liu J.G., Song T., Shen D.X., and Yang S.Y., Synthesis and Characterization of Novel Phosphorous-Silicone-Nitrogen Flame Retardant and Evaluation of Its Flame Retardancy for Epoxy Thermosets, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40412, 2014.
- Bourbigot S., Turf T., Bellayer S.V., and Duquesne S., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as Flame Retardant for Thermoplastic Polyurethane, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1230-1237, 2009.
- Xiao Y., Zheng Y., Wang X., Chen Z., and Xu Z., Preparation of a Chitosan-Based Flame-Retardant Synergist and Its Application in Flame-Retardant Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40845, 2014.
- Bahreyni E., Farid M., Fakhari M.A., and Farid M., Ammonium Polyphosphate and Organically-Modified Montmorillonite Synergistic Effect on Flame-Retardant and Foaming Properties of High Density Polyethylene/Walnut Shell Powder Biocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 299-310, 2017.
- Li G., Wang W., Cao S., Cao Y., and Wang J., Reactive, Intumescent, Halogen-Free Flame Retardant for Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40054, 2014.

18. Wu D.H., Zhao P.H., Liu Y.Q., Liu X.Y., and Wang X.F., Halogen Free Flame Retardant Rigid Polyurethane Foam with a Novel Phosphorus-Nitrogen Intumescent Flame Retardant, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39581, 2014.
19. Gu L., Ge Z., Huang M., and Luo Y., Halogen-Free Flame-Retardant Waterborne Polyurethane with a Novel Cyclic Structure of Phosphorus-Nitrogen Synergistic Flame Retardant, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41288, 2015.
20. Ray S.S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
21. Gilman J.W., Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-Silicate (Clay) Nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31-49, 1999.
22. Single P., Mehta R., and Upadhyay S.N., Clay Modification by the Use of Organic Cations, *Green Sustain. Chem.*, **2**, 21-25, 2012.
23. Zhong Y., Wu W., Lin X., and Li M., Flame-Retarding Mechanism of Organically Modified Montmorillonite and Phosphorous-Nitrogen Flame Retardants for the Preparation of a Halogen-Free, Flame-Retarding Thermoplastic Poly(ester ether) Elastomer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 41094, 2014.
24. Bourbigot S., Duquesne S., and Jame C., Polymer Nanocomposites: How to Reach Low Flammability?, *Macromol. Symp.*, **233**, 180-190, 2006.
25. Niazi M. and Beheshty M.H., A New Latent Accelerator and Study of Its Effect on Physical, Mechanical and Shelf-life of Carbon Fiber Epoxy Prepreg, *Iran. Polym. J.*, **28**, 337-346, 2019.
26. Dareh M., Beheshty M.H., and Bazgir S., Effect of Type and Amount of Accelerator on Reactivity and Curing Behavior of Epoxy/Dicyandiamide/Accelerator System, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 332-341, 2020.
27. Khalina M., Beheshty M.H., and Salimi A., The Effect of Reactive Diluent on Mechanical Properties and Microstructure of Epoxy Resins, *Polym. Bull.*, **76**, 3905-3927, 2019.
28. Liu X. and Liang B., Impact of a Novel Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant Curing Agent on the Properties of Epoxy Resin, *Mat. Res. Exp.*, **4**, 1-24, 2017.
29. Khalina M., Beheshty M.H., and Salimi A., Preparation and Characterization of DGEBA/EPN Epoxy Blends with Improved Fracture Toughness, *Chinese J. Polym. Sci.*, **36**, 632-640, 2018.
30. Jamshidi H., Beheshty M.H., and Akbari R., Effect of CTBN Liquid Rubber and Flexible Diamine Curing Agent On Epoxy/Glass Prepregs Properties, *J. Sci. Technol Compos. (Persian)*, **5**, 25-32, 2018.
31. Mozaffari S.M., Beheshty M.H., and Mirabedini S.M., Effect of Processing Conditions on the Microencapsulation of 1-Methylimidazole Curing Agent Using Solid Epoxy Resins, *Iran. Polym. J.*, **26**, 629-637, 2017.
32. Mozaffari S.M. and Beheshty M.H., Nanoclay-Modified Microcapsules as a Latent Curing Agent in Epoxy, *Polym. Bull.*, **78**, 3103-3115, 2020.
33. Ricciotti L., Roviello G., Tarallo O., Borbone F., Ferone C., Colangelo F., Catauro M., and Cioffi R., Synthesis and Characterizations of Melamine-Based Epoxy Resins, *Int. J. Mol. Sci.*, **14**, 18200-18214, 2013.
34. Mozaffari S.M. and Beheshty M.H., Thermally-Latent Curing Agents for Epoxy Resins: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 409-426, 2019.
35. Szolnoki B., Toldy A., Konrad P., Szebenyi G., and Marosi G., Comparison of Additive and Reactive Phosphorus-Based Flame Retardants in Epoxy Resins, *Chem. Eng.*, **2**, 85-91, 2013.
36. Lu S. and Hamerton I., Recent Developments in the Chemistry of Halogen-Free Flame Retardant Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1661-1712, 2002.
37. Aghdam T.R. and Shariatnia Z., Flame Retardancy in Polymeric Materials: A Short Overview, *Basparesh (Persian)*, **7**, 38-47, 2018.
38. Alosly B., Svetlana T.M., Malavika A., Paul J., and Jianping Z., Reactive and Additive Modifications of Styrenic Polymers with Phosphorus-Containing Compounds and Their Effects on Fire Retardance, *Molecules*, **25**, 2020.
39. Green J., Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke Suppression: A Review, *J. Fire Sci.*, **14**, 426-442, 2014.
40. Wang C.S., Berman J.R., Walker L.L., and Mendoza A., Meta-Bromobiphenol Epoxy Resins: Applications in Electronic Packaging and Printed Circuit Board, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1315-1321, 1991.
41. Lyon R.E. and Castelli L.M., Flammability and Mechanical Properties of a New Fire Resistant Epoxy, *Chem. Eng.*, **2**, 267-279, 2001.
42. Lu S.Y. and Hamerton I., Recent Developments in the Chemistry of Halogen-Free Flame Retardant Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1661-1712, 2002.
43. Green J., A Review of Phosphorus-Containing Flame

- Retardants, *J. Fire Sci.*, **14**, 353-366, 1996.
44. Levchik S.V., Camino G., Luda M.P., Costa L., Costes B., Henry Y., Muller G., and Morel E., Mechanistic Study of Thermal-Behavior and Combustion Performance of Epoxy Resins. II. TGDDM/DDS System, *Polym. Degrad. Stab.*, **48**, 359-370, 1995.
 45. Jain P., Choudhary V., and Varma I.K., Flame Retarding Epoxies with Phosphorus, *J. Macromol. Sci.*, **42**, 139-183, 2007.
 46. Osada S., Asano E., Ino S., Aoki T., Tomiyoshi K., and Shiobara T., Semiconductor Encapsulating Epoxy Resin Composition and Semiconductor Device, *US Pat.*, 6,291,556, 2001.
 47. Weil E.D. and Levchik S., A Review of Current Flame Retardant Systems for Epoxy Resins, *J. Fire Sci.*, **22**, 25-40, 2004.
 48. Xiao W., He P., Hu G., and He B., Study on the Flame-Retardance and Thermal Stability of the Acid Anhydride-Cured Epoxy Resin Flame-Retarded by Triphenyl Phosphate and Hydrated Alumina, *J. Fire Sci.*, **19**, 369-377, 2001.
 49. Derouet D., Morvan F., and Brosse J.C., Chemical Modification of Epoxy Resins by Dialkyl (or aryl) Phosphates: Evaluation of Fire Behavior and Thermal Stability, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1855-1868, 1996.
 50. Rosa A.D.L., Recca A., Carter J.T., and McGrail P.T., An Oxygen Index Evaluation of Flammability on Modified Epoxy/Polyester Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 4093-4098, 1999.
 51. Cong X., Fan L., Zhen D., Weilin X., Mengjiao Z., Kangjun X., Jifu D., and Long Z., Synthesis of 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-Oxide Derivative Grafted Polyethylene Films for Improving the Flame Retardant and Anti-Dripping Properties, *Polym. Eng. Sci.*, **60**, 2804-2813, 2020.
 52. Ting T.G., Zhi W.L., Lai G.Y., and Zhi J.Z., Preparation of Zinc Hydroxystannate Nanocomposite Coated by Organophosphorus and Investigation of Its Effect on Mechanical Properties and Flame Retardancy of Poly(vinyl chloride), *Royal Soc. Chem.*, **5**, 99291-99298, 2015.
 53. Xiaodong Q., Lei S., Saihua J., Gang T., Weiyi X., Bibo W., Yuan H., and Richard K.K.Y., Novel Flame Retardants Containing 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-Oxide and Unsaturated Bonds: Synthesis, Characterization, and Application in the Flame Retardancy of Epoxy Acrylates., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 7307-7315, 2013.
 54. Joseph Z., David Y., Andrew P., Mayank P.S., Kali S., and Sergei L., Comparative Study of Reactive Flame Retardants Based on 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene 10-Oxide, *J. Fire Sci.*, **35**, 235-256, 2017.
 55. Liqiang G., Chen Q., Jianhui Q., Youwei Y., Eiichi S., and Liting Y., Preparation and Characterization of DOPO-Functionalized MWCNT and Its High Flame-Retardant Performance in Epoxy Nanocomposites, *Polymers*, **12**, 613-626, 2020.
 56. Jelena V., Marija C., Natasa C.K., Matic S., Ziga S., and Ivan J., Effect of Different Flame-Retardant Bridged DOPO Derivatives on Properties of In Situ Produced Fiber-Forming Polyamide 6, *Polymers*, **12**, 657-675, 2020.
 57. Salmeia K.A. and Gaan S., An Overview of Some Recent Advances in DOPO-Derivatives: Chemistry and Flame Retardant Applications, *Polym. Degrad. Stab.*, **113**, 119-134, 2015.
 58. Wang C.S. and Lin C.H., Synthesis and Properties of Phosphorus-Containing Epoxy Resins by Novel Method, *Polym. Sci.*, **37**, 3903-3909, 1999.
 59. Wang C.S. and Shieh J.Y., Phosphorus-Containing Epoxy Resin for an Electronic Application, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 353-361, 1999.
 60. Wang C.S. and Lin C.H., Synthesis and Properties of Phosphorus Containing Advanced Epoxy Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 429-436, 2000.
 61. Wang C.S. and Lee M.C., Synthesis and Properties of Epoxy Resins Containing 2-(6-Oxid-6H-Dibenz (c,e)(1,2) Oxaphosphorin-6-yl) 1,4-Benzenediol (II), *Polymer*, **41**, 3631-3638, 2000.
 62. Lin C.H., Wu C.Y., and Wang C.S., Synthesis and Properties of Phosphorus-Containing Advanced Epoxy Resins. II, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 228-235, 2000.
 63. Xiong Y.Q., Zhang X.Y., Liu J., Li M.M., Guo F., Xia X.N., and Xu W.J., Synthesis of Novel Phosphorus-Containing Epoxy Hardeners and Thermal Stability and Flame-Retardant Properties of Cured Products, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 1219-1225, 2012.
 64. Jeng R.J., Shau S.M., Lin J.J., Su W.C., and Chiu Y.S., Flame Retardant Epoxy Polymers Based on all Phosphorus-Containing Components, *Polymer*, **38**, 683-693, 2002.
 65. Cho C.S., Fu S.C., Chen L.W., and Wu T.R., Aryl Phosphinate Anhydride Curing for Flame Retardant Epoxy Networks, *Polym. Int.*, **47**, 203-209, 1998.
 66. Wang C.S. and Lin C.H., Properties and Curing Kinetic of Diglycidyl Ether of Bisphenol A Cured with a Phosphorus-

- Containing Diamine, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1635-1645, 1999.
67. Chiu J.S., Jiang M.D., and Liu Y.L., Phosphorus-Containing Compounds and Their Use in Flame Retardance, *US Pat.*, **6,441,067**, 2002.
 68. Varma I.K. and Gupta U., Curing of Epoxy Resin with Phosphorylated Diamine, *J. Macromol. Sci.*, **23**, 19-36, 2006.
 69. Kuo P.L., Wang J.S., Chen P.C., and Chen L.W., Tailor-Made Thermal Stability Epoxy Curing Agents Containing Difunctional Phosphoric Amide Groups, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2175-2180, 2001.
 70. Jeng R.J., Wang J.R., Lin J.J., Liu Y.L., Chiu Y.S., and Su W.C., Flame Retardant Epoxy Polymers Using Phosphorus-Containing Polyalkylene Amines as Curing Agents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3526-3538, 2001.
 71. Ito M. and Miyake S., Flame-Retardant Resin Composition and Semiconductor Sealant 70 the Same, *US Pat.*, **6,180,695**, 2001.
 72. Liu X. and Liang B., Impact of a Novel Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant Curing Agent on the Properties of Epoxy Resin, *Mater. Res. Express*, **4**, 125103, 2017.
 73. Xu Y.J., Wang J., Tan Y., Qi M., Chen L., and Wang Y.Z., A Novel and Feasible Approach for One-Pack Flame-Retardant Epoxy Resin with Long Pot Life and Fast Curing, *Chem. Eng. J.*, **337**, 30-39, 2018.
 74. Guo X., Wang H., Ma D., He J., and Lei Z., Synthesis of a Novel, Multifunctional Inorganic Curing Agent and Its Effect on the Flame-Retardant and Mechanical Properties of Intrinsically Flame Retardant Epoxy Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46410, 2018.
 75. Xu M., Zhao W., and Li B., Synthesis of a Novel Curing Agent Containing Organophosphorus and its Application in Flame-Retarded Epoxy Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 41159, 2014.
 76. Wu X., Dong C., Wirasaputra A., Huang H., Liu S., Zhao J., and Fu Y., Imparting high Flame Retardancy to Epoxy Resin with Ultra-Low Loading of 5,10-Dihydro-Phenophosphazine-10-Oxide Functioned Triazine, *High Perform. Polym.*, **30**, 742-751, 2017.
 77. Kamalipour J., Beheshty M.H., Zohurianmehr M.J., Synthesis and Preliminary of New Phosphorous-Containing Flame-Retardant Hardeners for Epoxy Resin, *14th International Seminar on Polymer Science and Technology*, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, 1-12 November, 2020.
 78. Fathizadeh M.A. and Beheshty M.H., A Comparative Study on the Thermal Resistance, Flammability and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester and Epoxy Resins, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 409-419, 2016.
 79. Kiliaris P. and Papaspyrides C.D., Polymer/Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 902-958, 2010.
 80. Debes B., Aruna S., and Nam K.K., *Multifunctionality of Polymer Composites Challenges and New Solutions*, Elsevier, **1**, 102-143, 2015.
 81. Oisik D., Nam K.K., Mikael S.H., and Debes B., *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, **1**, 335-365, 2019.
 82. Dewaghe C., Lew C.Y., Claes M., and Nanocyl S.A., *Polymer-Carbon Nanotube Composites Preparation, Properties and Applications*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, **1**, 718-745, 2011.
 83. Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position, Annual Book of ASTM Standard, **08.01**, D 635-18, 2018.
 84. Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position, Annual Book of ASTM Standard, **08.02**, D 3801-20a, 2018.
 85. Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), Annual Book of ASTM Standard, **08.01**, D 2863-19, 2017.
 86. Plastics-Determination of Burning Behaviour by Oxygen Index- Part 2: Ambient-Temperature Test, ISO 4589-2, 2017.
 87. Beata A. and Dawid J., Flame Retardants of Polymeric Materials- Calculation of the Oxygen Index, *Technical Transactions*, **9**, 57-66, 2018.
 88. Miriam T.L. Ana M.S., Aranzazu M., Asuncion M., Felix C.G., and Jose M.G., Heteroaromatic Polyamides with Improved Thermal and Mechanical Properties, *Polymers*, **12**, 1793, 2020.
 89. Naveen J.A., Mohammad J., and Naheed S., *Sustainable Composites for Aerospace Applications*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, **1**, 109-123, 2018.
 90. Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter, Annual Book of ASTM Standard, **04.07**, E 1354-17, 2018.

91. Reaction-to-Fire Tests-Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 5: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method) and Smoke Production Rate (Dynamic Measurement) under Reduced Oxygen Atmospheres, ISO/TS 5660-5, 2020.
92. Standard Test Method for Determining the Heat Release Rate of Upholstered Furniture and Mattress Components or Composites Using a Bench Scale Oxygen Consumption Calorimeter, Annual Book of ASTM Standard, **04.07**, E 1474-20a, 2017.
93. Standard Test Method for Determining the Heat Release Rate and Other Fire-Test-Response Characteristics of Wall Covering or Ceiling Covering Composites Using a Cone Calorimeter, Annual Book of ASTM Standard, **04.07**, E 1740-20a, 2018.
94. Standard Test Method for Determination of Fire-Test-Response Characteristics of Components or Composites of Mattresses or Furniture for Use in Correctional Facilities after Exposure to Vandalism, by Employing a Bench Scale Oxygen Consumption Calorimeter, Annual Book of ASTM Standard, **15.08**, F 1550-16, 2020.
95. Standard Test Method for Using a Cone Calorimeter to Determine Fire-Test-Response Characteristics of Insulating Materials Contained in Electrical or Optical Fiber Cables, Annual Book of ASTM Standard, **10.02**, D 6113-16, 2020.
96. Standard Test Method for the Determination of Combustibility Parameters of Building Materials Using an Oxygen Consumption Calorimeter (Cone Calorimeter), ULC-S135, 2018.