



Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Halogen-Free Flame Retardant Polypropylene Composites: Synergistic Effect of Ammonium Polyphosphate and Zinc Borate on Flammability and Mechanical Properties

Mahshid Maroufkhani ^{1,*}, Alireza Rastegar Koohi ^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Material and Polymer Engineering, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra, Qazvin, Iran

² Research and Development Department, Padena Polymer Company, Qazvin, Iran

ARTICLE INFO

Received 2025-09-02
Accepted 2025-10-20
Available online 2025-12-06
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Polypropylene
Flame Retardant
Ammonium Polyphosphate
Zinc Borate
Synergistic effect

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: Polypropylene (PP) is a cost-effective, highly processable polymer; however, its intrinsic flammability limits its use in several industrial applications. Among flame-retardant strategies, intumescent systems are prominent, yet they typically require high loadings to be effective, which can reduce melt flow and mechanical properties. In this study, ammonium polyphosphate (APP) was employed as the primary flame retardant and zinc borate (ZnB) as a synergist to determine the optimal formulation and to evaluate their effects on the flammability, melt flow behavior, and mechanical properties of PP.

Research approach: PP compounds were prepared using a twin-screw extruder containing 20–30 wt% APP and 3 wt% ZnB. Test specimens were obtained by injection molding. UL-94 vertical flammability test, melt flow index (MFI), tensile testing, and impact resistance evaluations were conducted to analyze processing–performance interactions.

Main results: APP alone improved flame resistance, but, even at 30 wt%, was limited to a V-1 rating. Adding 3 wt% ZnB produced a suitable synergistic effect. Formulations containing 25 wt% APP and 3 wt% ZnB achieved a UL-94 V-0 rating, characterized by rapid self-extinguishing and reduced melt dripping, attributed to the formation of a dense char layer. The MFI of the compounds decreased at additive loadings above 25 wt%. While APP reduced the impact resistance of PP, incorporating ZnB into the formulation with 25 wt% APP improved impact strength by 12% and more than doubled the elongation at break, while maintaining a similar range of tensile strength. Overall, the APP/ZnB system in a PP matrix offers a favorable balance between flame retardancy and mechanical properties, making it a suitable option for both industrial and environmentally friendly applications.

* Corresponding author: maroufkhani@bzte.ac.ir



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

آمیزه ضد شعله بدون هالوژن پلی‌پروپیلن: اثر هم‌افزایی آمونیوم‌پلی‌فسفات و زینک بورات بر اشتعال‌پذیری و خواص مکانیکی

مهشید معروف‌خانی^{۱*}، علیرضا رستگارکوهی^{۲،۱}

^۱ گروه مهندسی شیمی، مواد و پلیمر، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، قزوین، ایران

^۲ بخش تحقیق و توسعه، شرکت پادنا پلیمر، قزوین، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: پلی‌پروپیلن (PP) پلیمری با قیمت مناسب و فرایندپذیری بالا است، اما اشتعال‌پذیری ذاتی، استفاده آن را در برخی کاربردهای صنعتی محدود می‌کند. در میان راهکارهای تأخیرانداز شعله، سامانه‌های گرماتورمی اهمیت زیادی دارند، اما نیاز به مقادیر بالای بارگذاری برای دستیابی به این خاصیت را دارند که به جریان‌پذیری و خواص مکانیکی لطمه می‌زند. این پژوهش با تکیه بر آمونیوم‌پلی‌فسفات (APP) به‌عنوان بازدارنده اصلی و زینک‌بورات (ZnB) به‌عنوان هم‌افزا، به‌دنبال تعیین فرمول‌بندی بهینه و بررسی اثر آن بر شعله‌پذیری، جریان مذاب و خواص مکانیکی PP است.

روش تحقیق: آمیزه‌های پلی‌پروپیلن با استفاده از اکسترودر دوما ریپچه حاوی ۲۰-۳۰ درصد وزنی APP، و ۳٪ وزنی ZnB تهیه شدند. نمونه‌ها به روش تزریق قالب‌گیری شدند. آزمون شعله عمودی UL-94، شاخص جریان مذاب (MFI)، آزمون کشش و مقاومت به ضربه برای تحلیل برهم‌کنش‌های فرایندی و عملکردی انجام شد.

نتایج اصلی: APP به‌تنهایی مقاومت در برابر شعله را بهبود داد، اما حتی با ۳۰٪ وزنی به V-1 محدود شد. افزودن ۳٪ ZnB هم‌افزایی مناسبی ایجاد کرد. نمونه‌های حاوی ۲۵٪ آمونیوم‌پلی‌فسفات و ۳٪ زینک‌بورات به رتبه‌بندی UL-94 V-0 با خاموشی سریع و کاهش چکه‌کردن دست یافتند که به‌دلیل تشکیل لایه زغالی متراکم بوده است. MFI نمونه‌ها بعد از بارگذاری بیش از ۲۵٪ افزودنی، کاهش یافت. حضور APP مقاومت به ضربه پلی‌پروپیلن را کاهش داد، اما افزودن ZnB در نمونه حاوی ۲۵٪ وزنی APP استحکام ضربه را ۱۲٪ بهبود داد و ازدیاد طول در نقطه شکست را بیش از دو برابر افزایش داد، درحالی‌که استحکام کششی در همان بازه باقی ماند. به‌طور کلی، نتایج نشان داد سامانه آمونیوم‌پلی‌فسفات/زینک‌بورات می‌تواند در بستر پلی‌پروپیلن، تعادل مناسبی بین بازدارندگی شعله و خواص مکانیکی فراهم آورد و گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای صنعتی و دوست‌دار محیط‌زیست باشد.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۱۱

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۲۸

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۹/۱۵

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

کلیدواژه‌ها

پلی‌پروپیلن

تأخیرانداز شعله

آمونیوم‌پلی‌فسفات

زینک‌بورات

اثر هم‌افزایی

* نویسنده مسئول: maroufkhani@bzte.ac.ir

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

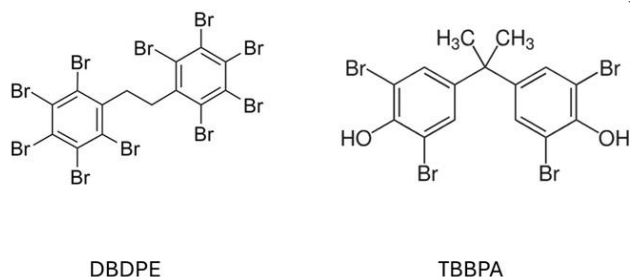
۱ مقدمه

پلی‌پروپیلن، به‌عنوان یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرهای گرمانرم در دنیا، به‌دلیل خواص برجسته و قیمت مناسب، در بسیاری از صنایع جایگاه ویژه‌ای دارد. خواص نظیر چگالی پایین، پایداری حرارتی و شیمیایی، مقاومت مکانیکی مناسب و فرایندپذیری آسان باعث شده است این پلیمر به‌طور گسترده در کاربردهایی مانند بسته‌بندی، صنایع خودروسازی، لوازم خانگی و ساختمانی مورد استفاده قرار گیرد. با این حال، یکی از چالش‌های اصلی پلیمرها از جمله پلی‌پروپیلن، اشتعال‌پذیری بالای آن‌ها به‌دلیل وجود کربن به‌عنوان ماده سوختنی است که کاربرد آن در صنایع مختلفی را محدود می‌کند. شاخص اکسیژن محدودکننده (Limited Oxygen Index) برای پلی‌پروپیلن حدود ۱۷-۱۸ است که حاکی از آن است که به‌راحتی در هوا که میزان اکسیژن آن حدود ۲۱ درصد است، به اشتعال ادامه می‌دهد [۱].

برای بهبود مقاومت به شعله پلی‌پروپیلن، از افزودنی‌های تأخیرانداز شعله استفاده می‌شود. این افزودنی‌ها را می‌توان به دو دسته اصلی هالوژن‌دار و بدون هالوژن تقسیم کرد [۲]. در دهه‌های گذشته، افزودنی‌های هالوژن‌دار به‌دلیل کارایی بالا در مهار شعله، مورد توجه قرار گرفته‌اند. این افزودنی‌ها شامل ترکیباتی هستند که عناصر هالوژن، نظیر کلر یا برم، در ساختار شیمیایی خود دارند. در میان گزینه‌های تجاری متداول، افزودنی‌های هالوژنی (به‌ویژه انواع ترکیبات حاوی برم) سال‌ها به‌دلیل اثرگذاری بالا در دوزهای نسبتاً کم مورد توجه بوده‌اند. رایج‌ترین ترکیب هالوژنی مورد استفاده در پلی‌پروپیلن، دکابرومو دی‌فنیل اتان (DBDPE) و تترا برومو بیسفنول A (TBBPA) است که همراه با اکسیدآنتیمون (Sb_2O_3) به‌عنوان عامل هم‌افزا استفاده می‌شود [۳]. ساختار این دو افزودنی در شکل ۱ نشان داده شده است. افزودنی‌های تأخیرانداز شعله هالوژنی با مهار رادیکال‌های آزاد تولیدشده حین احتراق و بهبود ایجاد زغال، نرخ تولید حرارت را کاهش می‌دهد و دستیابی به طبقه‌بندی‌های UL-94 (Underwriters Laboratories) را تسهیل می‌کند [۴]. سازوکار عملکرد افزودنی‌های هالوژن‌دار در مهار شعله بر مبنای ایجاد اختلال در واکنش‌های احتراق در فاز گازی است. در دماهای بالا، این مواد تجزیه شده و رادیکال‌های آزاد هالوژن مانند $(Br\cdot)$ و $(Cl\cdot)$ را آزاد می‌کنند. رادیکال‌های هالوژن با رادیکال‌های فعال هیدروژن ($H\cdot$) و هیدروکسیل ($OH\cdot$) که در واکنش‌های بعد از شعله شرکت می‌کنند، واکنش داده و مولکول‌های پایدار مانند HBr و HCl تولید می‌کنند. این فرایند باعث کاهش غلظت رادیکال‌های فعال به‌عنوان عامل احتراق و در نتیجه، کاهش سرعت واکنش‌های احتراق می‌شود. علاوه‌براین، محصولات تولیدشده، نظیر HBr ، با جذب گرما، اثر خنک‌کنندگی نیز ایجاد می‌کنند و دمای شعله را کاهش می‌دهند. برخی از این مواد همچنین می‌توانند لایه‌های محافظی بر روی سطح ماده ایجاد کنند که به‌عنوان سد فیزیکی، از دسترسی اکسیژن به سطح جلوگیری کرده و فرایند سوختن و دسترسی ماده سوختنی را محدود می‌کند [۵].

با وجود کارایی بالا، استفاده از افزودنی‌های هالوژن‌دار با محدودیت‌های زیست‌محیطی همراه است. این مواد در هنگام سوختن، گازهای سمی مانند HBr و HCl و دود سیاه تولید می‌کنند که برای محیط‌زیست و سلامت انسان مضر هستند. علاوه بر آن، حین تولید نیز گازهای سمی ایجاد می‌کنند و اگر

به آب‌های زیرزمینی راه پیدا کنند باعث آلودگی خواهد شد. بنابراین، پیامدهای زیست محیطی این مواد، موجب کاهش استفاده از آن‌ها در سال‌های اخیر شده است. بسیاری از کشورها، به ویژه در اتحادیه اروپا، قوانین سخت گیرانه‌ای برای محدودیت یا ممنوعیت استفاده از این مواد وضع کرده‌اند [۶].



شکل ۱ ساختار شیمیایی دکابرومو دی‌فنیل اتان (DBDPE) و تترا برومو بیسفنول (TBBPA) A

Figure 1 Chemical structures of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) and tetrabromobisphenol A (TBBPA)

افزودنی‌های معدنی مانند آلومینیوم‌تری‌هیدروکسید (ATH) و منیزیم‌هیدروکسید (MDH) نیز از جمله مواد بدون هالوژن پرکاربرد برای کاهش اشتعال پذیری پلیمرها محسوب می‌شوند. این افزودنی‌ها از طریق جذب حرارت و تجزیه گرماگیر عمل کرده و به مهار گسترش شعله کمک می‌کنند. ATH در دمای حدود $200^{\circ}C$ و MDH در دمای حدود $300^{\circ}C$ تجزیه می‌شوند و با آزاد کردن بخار آب، گازهای قابل اشتعال را رقیق کرده و از انتقال آتش به سطح پلیمر جلوگیری می‌کنند. علاوه بر این، بقایای معدنی حاصل از تجزیه این مواد، لایه‌ای محافظ تشکیل می‌دهد که از نفوذ اکسیژن به سطح پلیمر جلوگیری کرده و مانع از گسترش شعله می‌شود. یکی از مزایای ATH و MDH سازگاری زیست محیطی و ایمنی بالای آن‌ها است، اما استفاده از این مواد معمولاً به مقادیر زیادی نیاز دارد (۴۰ تا ۶۰ درصد وزنی) که ممکن است خواص مکانیکی پلیمر را کاهش دهد [۷]. برای بهینه‌سازی عملکرد، این افزودنی‌ها اغلب با سایر مواد هم‌افزا مانند نانوسر ترکیب می‌شوند تا خواص تأخیر انداز شعله و خواص مکانیکی مطلوبی حاصل شود [۸].

ترکیبات بر پایه فسفر و نیتروژن گروه مهمی از افزودنی‌های بدون هالوژن هستند که نقش مؤثری در کاهش اشتعال‌پذیری پلیمرها ایفا می‌کنند و اخیراً توجه محققین را به خود جلب کرده‌اند. این ترکیبات معمولاً با سازوکارهای چندگانه، از جمله ایجاد لایه‌های محافظ حرارتی به‌صورت زغال، رقیق‌سازی گازهای اشتعال‌پذیر، و مهار واکنش‌های رادیکالی احتراق عمل می‌کنند. این ترکیبات در دماهای بالا تجزیه شده و معمولاً گازهای غیرقابل‌اشتعال مانند آمونیاک (NH_3)، نیتروژن (N_2) و بخار آب آزاد می‌کنند که موجب رقیق‌سازی گازهای قابل‌اشتعال و کاهش شدت شعله می‌شود. علاوه بر این، بقایای فسفری حاصل از تجزیه این ترکیبات به تشکیل لایه‌های کربنی پایدار کمک می‌کند که به‌عنوان سد حرارتی و فیزیکی عمل می‌کند [۹، ۱۰]. نحوه عملکرد این عوامل تأخیرانداز شعله در شکل ۲ رسم شده است.

را نشان دهد. همچنین، Iwko و همکاران [۱۴] با بررسی اثر هشت اکسید فلزی واسطه بر خواص تأخیرانداز شعله، مکانیکی و حرارتی کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن گزارش کردند که ZnO ، ZrO_2 ، MnO_2 ، V_2O_5 ، Ni_2O_3 و ZnO باعث بهبود خواص تأخیرانداز شعله (LOI بالاتر و رتبه V-0 در UL-94) و تقویت استحکام و مدول شدند، در حالی که Fe_2O_3 و Cu_2O عملکرد منفی داشتند. در این پژوهش برای دستیابی به خواص تأخیرانداز شعله مناسب و قابل استفاده در صنعت، از ترکیب دو ماده آمونیوم پلی فسفات و زینک بورات استفاده شده است تا اثر هم‌افزایی این دو عامل تأخیرانداز شعله بررسی شود. اثر استفاده از این مواد بر خواص تأخیرانداز شعله و خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این مطالعه می‌تواند راهکارهای صنعتی برای طراحی ترکیبات تأخیرانداز شعله با عملکرد بهینه و اثرات زیست محیطی کمتر ارائه دهد.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد

در این مطالعه، پلی‌پروپیلن 548R به‌عنوان پلیمر پایه انتخاب شد که در صنعت بسیار پرمصرف است. شاخص جریان مذاب (MFI) این کوپلیمر در دمای 230°C حدود $21 \text{ g}/10\text{min}$ است. چگالی این پلیمر $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ است و از پتروشیمی جم، ایران تأمین شده است. این کوپلیمر دارای ویژگی‌های مطلوبی از جمله مقاومت مکانیکی مناسب و قابلیت فرایندپذیری بالا است. آمونیوم‌پلی فسفات (APP) به‌عنوان افزودنی تأخیرانداز شعله از شرکت صنایع شیمیایی فسفر سیچوان شی‌فانگ جوان‌هونگ (Sichuan Shifang Chemical Co., Ltd) تهیه شد. زینک‌بورات (ZnB) نیز به‌عنوان عامل هم‌افزا در ترکیب با آمونیوم‌پلی فسفات برای بهبود خواص تأخیرانداز شعله و کاهش دودزایی پلیمرها استفاده شد. نوع زینک‌بورات مورد استفاده ZB-2335 با ساختار $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ بوده است که از شرکت شیمیایی شاندونگ کشینگ (Shandong Kexing Chemical Co., Ltd) تأمین شده است. پلی‌پروپیلن پیوندخورده با مالئیک‌انیدرید (Polypropylene-graft-maleic anhydride) از شرکت کرانگین، ایران، تهیه شد. آنتی‌اکسیدان با نام Irganox 1010 از شرکت آدکا (Adeka) تأمین شد. در تهیه ترکیب پلی‌پروپیلن تأخیرانداز شعله از دو عامل APP و ZnB با ترکیب درصد‌های مختلف استفاده شده است.

۲-۲ تهیه آمیزه‌های تأخیرانداز شعله

برای تهیه آمیزه‌های بازدارنده شعله، سامانه‌های PP/APP و PP/APP/ZnB مطابق کدگذاری ارائه‌شده شامل 0APP، 20APP، 22.5APP، 25APP، 27.5APP، 30APP، 22.5APP3ZB و 25APP3ZB آماده شدند. در این فرمول‌بندی‌ها، مقادیر APP در بازه ۰ تا ۳۰ درصد وزنی از کل ترکیب تغییر داده شد و در نمونه‌های حاوی هم‌افزا، مقدار زینک‌بورات ثابت و برابر با ۳ درصد وزنی در نظر گرفته شد. برای بهبود اختلاط از ۳ درصد وزنی پلی‌پروپیلن پیوندخورده با مالئیک‌انیدرید استفاده شد. همچنین آنتی‌اکسیدان برای بهبود پایداری حرارتی و جلوگیری از اکسایش پلی‌پروپیلن استفاده شد. جدول ۱، نامگذاری نمونه‌ها و ترکیب درصد عوامل تأخیرانداز شعله را نشان می‌دهد.



شکل ۲ نحوه سازوکار سامانه‌های تأخیرانداز شعله برپایه فسفر و نیتروژن
Figure 2 Mechanism of phosphorus- and nitrogen-based flame-retardant systems

یکی از مهم‌ترین ترکیباتی که بدین منظور استفاده می‌شود، آمونیوم‌پلی فسفات (APP) است. این ماده در دماهای بالا، تجزیه شده و اسیدهای فسفریک تولید می‌کند که با ماتریس پلیمری واکنش داده و لایه کربنی متورم و پایدار ایجاد می‌کند. این لایه متورم، به‌عنوان سد فیزیکی، از دسترسی اکسیژن به سطح پلیمر جلوگیری کرده و انتقال حرارت را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، APP گازهای غیرقابل اشتعال نظیر آمونیاک آزاد می‌کند که باعث رقیق‌سازی گازهای اشتعال‌پذیر و کاهش شدت واکنش‌های احتراق می‌شود. برای بهبود عملکرد APP، معمولاً از ترکیبات هم‌افزا مانند ملامین یا زینک‌بورات استفاده می‌شود که باعث تقویت لایه زغال ایجاد شده و کاهش میزان مصرف افزودنی‌ها می‌شوند. این ترکیبات به‌ویژه در پلیمرهای پرمصرف نظیر پلی‌پروپیلن کاربرد گسترده‌ای دارند. مطالعات اخیر نشان می‌دهند که استفاده از آمونیوم‌پلی فسفات به‌عنوان جزء کلیدی سامانه‌های تأخیرانداز شعله گرماتورمی (Intumescent) در ترکیب با اجزای دیگر (مانند پنتا‌تریتول و ملامین یا سایر عوامل اصلاحی) توانسته است نتایج بسیار قابل توجهی در آزمون‌های استاندارد تأخیرانداز شعله به دست آورد. به عنوان مثال نانو پرکننده‌ی لایه دوگانه هیدروکسیدی بین نشین شده با آمونیوم پلی فسفات (Ammonium Polyphosphate-Layered Double Hydroxide, APP-LDH) همراه با زینک‌بورات (ZnB) به عنوان بازدارنده شعله در ماتریس پلی‌پروپیلن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد افزودن ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی APP-LDH به ترتیب موجب کاهش ۲۷ و ۵۵ درصدی نرخ اوج آزادسازی حرارت (Peak Heat Release Rate, PHRR) شد که نسبت به نمونه حاوی LDH معمولی بهبود ۶۳ درصدی را نشان داد. همچنین، افزودن ۲ درصد وزنی زینک‌بورات به سامانه PP/APP-LDH خاصیت بازدارندگی شعله را به‌طور قابل توجهی افزایش داد و منجر به کاهش ۵۸ درصدی PHRR شد [۱۱،۱۲]. در پژوهشی دیگر، ترکیب APP با لایه‌های دوگانه هیدروکسیدی بین‌لایه‌ای شده (LDH) و زینک‌بورات به‌عنوان نانو افزودنی‌های بازدارنده‌ی شعله در پلی‌پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور هم‌زمان APP-LDH و ZnB سبب بهبود قابل توجه خواص بازدارندگی شعله و پایداری حرارتی پلی‌پروپیلن شده و درجه‌ی کربنیزه شدن سطح را افزایش می‌دهد، که در نهایت منجر به دستیابی به کارایی بالاتر در آزمون‌های اشتعال‌پذیری و کاهش نرخ آزادسازی حرارت شد [۱۱،۱۲]. Zhang و همکاران [۱۳] گزارش کردند که با افزودن ۳۰٪ وزنی از ترکیب آمونیوم‌پلی فسفات اصلاح شده در پلی‌پروپیلن اصلاح‌شده، نمونه‌ها توانستند به رتبه‌بندی UL-94 V-0 در ضخامت ۳/۲ میلی‌متر برسند و LOI حدود ۳۰

۳ بحث و نتایج

۳-۱ آزمون شعله

نتایج آزمون UL-94 در جدول ۲ نشان داده شده است. بررسی نتایج آزمون UL-94 نشان داد که افزودن آمونیوم‌پلی‌فسفات به‌تنهایی گرچه موجب بهبود نسبی مقاومت به شعله شد و از رتبه NR در نمونه خالص به V-1 در نمونه 30APP ارتقا یافت، اما دستیابی به رتبه V-0 حتی در بالاترین میزان بارگذاری APP نیز امکان‌پذیر نبود. در مقابل، حضور هم‌زمان ۳٪ وزنی زینک‌بورات در کنار APP باعث بروز اثر هم‌افزایی آشکار شد؛ به‌گونه‌ای که نمونه‌های 25APP3ZB و 30APP3ZB موفق به کسب رتبه V-0 شدند. این بهبود را می‌توان به نقش ZnB در تقویت فاز چگال و پایداری لایه کربنی نسبت داد. هنگام تجزیه حرارتی سامانه‌های حاوی APP (منبع گروه‌های فسفات) و ZnB (منبع بورات)، ترکیباتی نظیر BPO₄ و شبکه‌های مختلط B-O-P تشکیل می‌شوند. این ساختارها شبکه شیشه‌گون بوروفسفات (borophosphate glassy phase) ایجاد می‌کنند که باعث چسبندگی، انسجام و پایداری بیشتر لایه کربنی می‌شود [۱۵]. بدین ترتیب، مسیر انتقال حرارت و جرم را محدود کرده و از ریزش مذاب جلوگیری می‌کند. این روند بیانگر آن است که ZnB با مقادیر کم، کارایی سامانه تأخیرانداز شعله بدون هالوژن PP/APP را به‌صورت تصاعدی افزایش می‌دهد و با کاهش چکه‌کردن و پایداری لایه زغال عایق ایجاد شده، زمان خاموشی را کوتاه می‌کند. در شکل ۳ تصویر آزمون شعله نمونه 25APP3ZB در آزمون UL-94 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این نمونه پس از حذف منبع شعله، بلافاصله خاموش می‌شود.

جدول ۲ نتایج آزمون شعله UL-94

Table 2 UL-94 flame test results

Sample	UL-94
0APP	NR
20APP	NR
22.5APP	NR
25APP	NR
27.5APP	V-2
30APP	V-1
22.5APP3ZB	V-1
25APP3ZB	V-0
30APP3ZB	V-0

عملکرد هم‌افزایی زینک‌بورات در مقالات سایر محققین نیز گزارش شده است. به‌عنوان مثال، اولها و همکاران [۱۶] با بررسی پلی‌(اتیلن‌وینیل‌استات) نشان دادند که افزودن ZnB به سامانه‌های گرماتورمی باعث افزایش شاخص اکسیژن محدودکننده، ارتقای رتبه UL-94 و کاهش چشمگیر قطرات مذاب شد. در پژوهشی دیگر، آلمینیوم دی‌اتیل فسفینات (ADP) با عامل سیلانی اصلاح سطحی شد و همراه با نئوپنتیل‌گلیکول، ملامین و زینک‌بورات در پلی‌اتیلن خطی با چگالی پایین (LLDPE) به کار رفت. نتایج نشان داد که این ترکیب با ایجاد لایه کربنی متراکم، شاخص اکسیژن محدودکننده را تا ۲۸٪ افزایش داده و به درجه UL-94 V-0 رسید. همچنین آزمون‌های

مواد اولیه ابتدا در مخلوط‌کن دوربالا به‌طور یکنواخت پیش‌مخلوط شدند و سپس آمیزه‌سازی توسط اکسترودر دوماپیچ با قطر مارپیچ ۳۲ mm و نسبت طول به قطر $L/D = 40$ انجام گرفت. پروفایل دمایی سیلندر مطابق شرایط مرجع شامل ۱۷۰، ۱۹۰، ۲۱۰، ۲۰۰، ۱۹۰ و ۱۸۰ °C تنظیم شد و مذاب خروجی پس از دانه‌سازی (granule) به‌صورت یکنواخت سرد شد. قبل از انجام تزریق، تمامی نمونه‌ها در آون خشک شدند. در ادامه، تمامی نمونه‌ها طبق استانداردهای مربوط به آزمون‌ها، با استفاده از دستگاه تزریق آماده شدند. دمای تزریق ۱۹۰ °C و دمای قالب ۷۰ °C تنظیم شد. پیش از انجام آزمون‌های مکانیکی، نمونه‌ها به مدت ۷ روز در دمای ۲۵ °C قرار داده شدند.

جدول ۱ نام‌گذاری نمونه‌ها و ترکیب درصد افزودنی تأخیرانداز شعله

Table 1 Sample designation and additive composition (%) of flame retardant additives

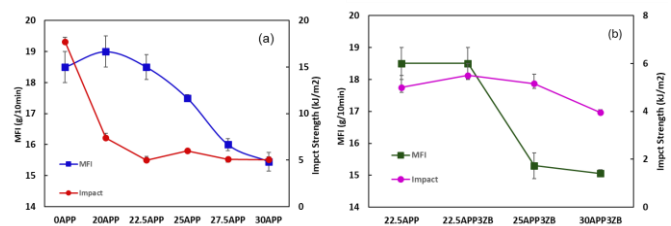
Sample	APP (%)	ZnB (%)
0APP	0	0
20APP	20	0
22.5APP	22.5	0
25APP	25	0
27.5APP	27.5	0
30APP	30	0
22.5APP3ZB	22.5	3
25APP3ZB	25	3
30APP3ZB	30	3

۳-۲ دستگاه‌ها

برای ارزیابی خواص مکانیکی نمونه‌ها، از دستگاه‌های مختلفی استفاده شد. شاخص جریان مذاب (MFI) برای تعیین جریان‌پذیری نمونه‌ها استفاده شد. آزمایش MFI در دمای ۲۳۰ °C درجه سانتی‌گراد و وزنه ۲/۱۶ kg با استفاده از دستگاه کیومسیس، جمهوری کره (Qmesys, Republic of Korea) انجام شد تا فرایندپذیری مواد بررسی شود. آزمون‌های کشش (Tensile) و استحکام ضربه (Impact) برای ارزیابی خواص مکانیکی و استحکام مواد مورد استفاده قرار گرفت. آزمون کشش با استفاده از دستگاه اینسترون (Instron 3365) انجام شد، که در آن نمونه‌ها با سرعت کشش ۵ میلی‌متر در دقیقه تحت نیروهای مختلف قرار گرفتند. در آزمون ضربه، از دستگاه آزمایش ضربه شکاف دار (Notched Izod) استفاده شد، که انرژی جذب‌شده در زمان شکست نمونه‌ها تحت بار ضربه‌ای مشخص، اندازه‌گیری شد. برای آزمون شعله نیز از استاندارد UL-94 استفاده شد که یکی از استانداردهای شناخته شده برای ارزیابی خواص تأخیرانداز شعله مواد پلیمری است که به‌ویژه در صنایع الکترونیک، خودروسازی و سایر بخش‌های صنعتی که نیاز به مقاومت در برابر آتش دارند، کاربرد دارد. در این پژوهش از آزمون عمودی استفاده شد و از هر نمونه ۵ تکرار انجام شد. ضخامت نمونه‌های مورد بررسی در این آزمون ۳/۲ mm بود و طی دو مرحله شعله به مدت ۱۰ ثانیه به انتهای نمونه وارد شد. پس از برداشتن شعله، میزان آتش‌سوزی، زمان توقف شعله وری و ادامه احتراق بررسی شد. دستیابی به امتیاز V-0 به منزله خاموش شدن سریع نمونه‌ها است.

4 kJ/m^2 الی ۶ کاهش پیدا می‌کند. این امر به دلیل نقش ذرات APP است که باعث تمرکز تنش و کاهش توانایی ماتریس در جذب انرژی شکست است. در حضور ZnB، بهبود استحکام ضربه مشاهده می‌شود. در نمونه 22.5APP3ZB استحکام ضربه از حدود 5 kJ/m^2 به 5.6 kJ/m^2 می‌رسد که افزایش ۱۲ درصدی نشان می‌دهد. در نمونه 25APP3ZB استحکام ضربه 5.1 kJ/m^2 است؛ اما در نمونه 30APP3ZB به حدود 4 kJ/m^2 کاهش می‌یابد. بنابراین، ZnB در مقادیر پایین APP می‌تواند تردی ناشی از APP را با بهبود چسبندگی فصل مشترک و پخش تنش بهبود دهد اما در مقادیر بالاتر APP، افزایش تراکم ذرات، اثر چقرمگی را محدود می‌کند. بهبود نسبی استحکام ضربه در حضور ZnB و افت آن در بارگذاری‌های بالا، پیش‌تر نیز گزارش شده است. به عنوان مثال، در پژوهشی افزودن زینک‌بورات به کامپوزیت‌های اپوکسی، نه تنها عملکرد ضدشعله را ارتقا داد بلکه خواص مکانیکی نظیر مدول کشسانی و استحکام خمشی را نیز بهبود بخشید. با این حال، در درصد بالای بارگذاری، احتمال تجمع ذرات ZnB وجود داشت که می‌تواند منجر به کاهش مقاومت ضربه‌ای شود [۲۰]. در کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن حاوی کلسیم‌کربنات، که از ۱۰٪ وزنی زینک‌بورات در کنار منیزیم‌دی‌هیدروکسید استفاده شده است، استحکام ضربه بدون کاهش چشمگیر حفظ شد. این نشان می‌دهد که افزودن ZnB در این بستر، نه تنها از نظر شعله‌پذیری مؤثر بوده، بلکه استحکام ضربه‌ای را نیز در حد قابل قبول نگه می‌دارد [۲۱].

بنابراین، استفاده از APP در مقادیر بالا ضمن کاهش فرایندپذیری، منجر به تردی ماتریس می‌شود. حضور هم‌زمان ZnB در کنار APP اگرچه افت شاخص جریان مذاب را تشدید می‌کند، اما در بارگذاری‌های میانی قادر است تا حدودی کاهش مقاومت ضربه‌ای را جبران کند. از این رو، دستیابی به تعادل میان فرایندپذیری، مقاومت ضربه‌ای و بازدارندگی شعله تنها از طریق تنظیم هم‌زمان درصد APP، مقدار ZnB و به کارگیری سازگارکننده یا کمک‌فرایند امکان‌پذیر است.



شکل ۴ شاخص جریان مذاب و استحکام ضربه نمونه‌های حاوی

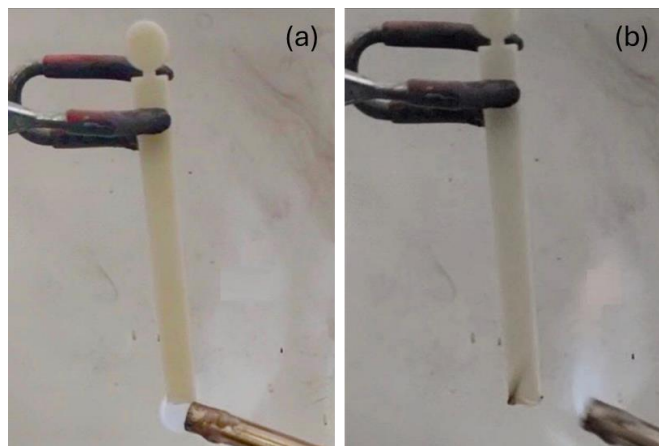
آمونیم‌پلی‌فسفات و (b) آمونیوم‌پلی‌فسفات و زینک‌بورات

Figure 4 MFI and impact strength of samples containing (a) ammonium polyphosphate and (b) ammonium polyphosphate with zinc borate

۴-۳ آزمون کشش

نتایج آزمون کشش در شکل ۵ رسم شده است. همان‌طور که در شکل ۵a مشاهده می‌شود، افزودن APP به ماتریس پلی‌پروپیلن موجب کاهش تدریجی استحکام کششی و تغییر قابل‌توجه در ازدیاد طول در شکست می‌شود. پلی‌پروپیلن خالص، استحکام کششی حدود ۱۷ MPa و ازدیاد طول ۲۳٪ نشان می‌دهد. با افزایش APP تا ۲۰٪ وزنی، استحکام کششی اندکی کاهش یافته (۱۶ MPa) اما ازدیاد طول به ۲۷/۵٪ افزایش یافت که می‌تواند ناشی از

حرارتی و مخروطی، کاهش چشمگیر در نرخ آزادسازی حرارت، دود و گازهای خروجی را نشان دادند [۱۷].



شکل ۳ عکس (a) انجام آزمون UL-94 بر نمونه 25APP3ZB و (b) خاموش شدن نمونه بلافاصله بعد از قطع شعله

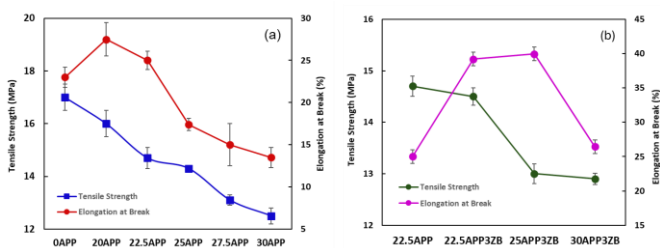
Figure 3 Photographs of (a) the UL-94 test on sample 25APP3ZB and (b) the specimen self-extinguishing immediately after flame removal

۳-۲ بررسی جریان‌پذیری

MFI نمونه‌ها در شکل ۴a و ۴b نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل a مشخص است، افزودن APP به پلی‌پروپیلن، جریان‌پذیری را به طور محسوسی تغییر می‌دهد. در نمونه‌های فاقد ZnB (شکل ۴a) پلی‌پروپیلن نمونه‌ای خالص با اضافه شدن APP ابتدا افزایش نشان می‌دهد و سپس کاهش می‌یابد، به طوری که MFI پلی‌پروپیلن خالص از حدود 18.5 g/10min با افزودن ۲۰٪ APP به حدود 19.5 g/10min افزایش می‌یابد، اما با افزایش APP به ۳۰٪ وزنی، روند نزولی پیدا می‌کند و در این نمونه به 15.5 g/10min می‌رسد. این روند را می‌توان به دو سازوکار نسبت داد. در بارگذاری‌های پایین، پراکندگی نسبتاً مناسب APP و احتمال لغزش بین سطحی در فصل مشترک، مقاومت برشی را کم می‌کند؛ در بارگذاری‌های بالاتر، تراکم شبکه‌ی ذره-ماتریس، کاهش تحرک زنجیره‌ها و افزایش برهم‌کنش‌های اسیدی-گونه‌های فسفاتی با زنجیره‌های PP، گرانروی را بالا می‌برد و MFI افت می‌کند. این روند برای سایر ترکیب‌های PP و APP نیز مشاهده شده است و با افزایش APP، میزان MFI نمونه کاهش یافته است [۱۸]. در نمونه‌های حاوی زینک‌بورات (شکل ۴b)، MFI نمونه حاوی ۲۲/۵٪ وزنی آمونیوم‌پلی‌فسفات با افزودن ۳٪ وزنی زینک‌بورات تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود. اما با افزایش APP به ۲۵ و ۳۰ درصد وزنی افت محسوسی رخ می‌دهد و MFI نمونه به حدود 15 g/10min می‌رسد. بنابراین ZnB در کنار APP، در بارگذاری‌های بالاتر، حرکت زنجیره‌ها را بیشتر محدود می‌کند و فرایندپذیری مذاب را کاهش می‌دهد [۱۹].

۳-۳ استحکام ضربه

نتایج استحکام ضربه نمونه‌های حاوی APP در شکل ۴a نشان داده شده است. رفتار استحکام ضربه مؤید تردشدگی به دلیل حضور APP است. با افزودن APP به پلی‌پروپیلن خالص، استحکام ضربه از 19 kJ/m^2 به حدود



شکل ۵ استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های شامل (a)

آمونیم‌پلی‌فسفات و (b) آمونیم‌پلی‌فسفات و زینک‌بورات

Figure 5 Tensile strength and elongation at break of samples containing (a) ammonium polyphosphate and (b) ammonium polyphosphate with zinc borate

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی اثر آمونیم‌پلی‌فسفات و زینک‌بورات بر خواص شعله‌پذیری، فرایندپذیری و رفتار مکانیکی کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن پرداخته شد. نتایج نشان داد که حضور تنها آمونیم‌پلی‌فسفات هرچند منجر به بهبود نسبی عملکرد ضدشعله شد و رتبه UL-94 را تا سطح V-1 ارتقا داد، اما دستیابی به رتبه V-0 تنها در حضور هم‌زمان زینک‌بورات امکان‌پذیر بود. ترکیبات حاوی ۲۵ و ۳۰ درصد وزنی آمونیم‌پلی‌فسفات همراه با ۳ درصد وزنی زینک‌بورات موفق به کسب رتبه V-0 UL-94 شدند که این امر بیانگر نقش هم‌افزایی زینک‌بورات در افزایش انسجام لایه زغالی است. بررسی شاخص جریان مذاب (MFI) نشان داد که افزودن آمونیم‌پلی‌فسفات در مقادیر پایین تغییر چندانی ایجاد نمی‌کند، اما در مقادیر بالاتر موجب کاهش محسوس سیالیت مذاب می‌شود. این کاهش در حضور زینک‌بورات تشدید شد و نشان داد که افزودن هم‌زمان این دو ماده، تحرک زنجیره‌ها را محدود می‌سازد. نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان داد افزایش آمونیم‌پلی‌فسفات موجب کاهش استحکام کششی و ازدیاد طول در شکست و همچنین افت شدید مقاومت ضربه می‌شود. با این حال، حضور زینک‌بورات به‌ویژه در نمونه حاوی ۲۵٪ وزنی APP، باعث افزایش قابل‌توجه ازدیاد طول در شکست و بهبود نسبی استحکام ضربه شد که بیانگر نقش این ماده در تعدیل تردی ناشی از افزودن APP است.

در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که استفاده هم‌زمان از آمونیم‌پلی‌فسفات و زینک‌بورات در پلی‌پروپیلن نه‌تنها امکان دستیابی به رتبه UL-94 V-0 را فراهم می‌سازد، بلکه در بارگذاری‌های بهینه قادر است خواص مکانیکی قابل‌قبولی را نیز حفظ کند. این یافته‌ها می‌تواند در توسعه سامانه‌های ضدشعله بدون هالوژن با کارایی بالا و سازگار با محیط‌زیست در بستر پلی‌پروپیلن مورد استفاده قرار گیرد.

مراجع

1. Younis A.A., Evaluation Flammability, Mechanical and Electrical Properties of Polypropylene After Using Zinc Borates and Montmorillonite, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 35, 177–191, 2022.
2. Tran T.M.N., Prabhakar M.N., Woo L.D., and Jung-II S., Flame Retardancy and Heat Shielding in Green Polypropylene Composites Using Biohybrid Fibers and Agro-Waste Fillers, *ACS Applied Bio Materials*, 8, 893–902, 2025.
3. Li J., Sun Y., Zhang B., and Qi G., Mechanical, Dielectric and Flame-Retardant Properties of GF/PP Modified with Different Flame Retardants, *Polymers*, 16, 1681, 2024.

نقش روان‌کنندگی نسبی APP در مقادیر پایین و ایجاد مقداری انعطاف‌پذیری بیشتر در ماتریس باشد. با این حال، در مقادیر بالاتر APP (۲۵ الی ۳۰ درصد وزنی) استحکام کششی به محدوده ۱۴/۳-۱۲/۵ MPa کاهش یافته است و ازدیاد طول نیز به شدت افت کرد و در 30APP تنها ۱۳/۵٪ ثبت شد. این روند بیانگر آن است که مقدار زیاد APP موجب شکنندگی ماتریس، تمرکز تنش در اطراف ذرات و محدودیت حرکت زنجیره‌های پلیمری می‌شود. به‌طور کلی کاهش استحکام کششی در حضور APP، می‌تواند به چهار عامل عمده نسبت داده شود. عامل اول، APP ذره‌ای معدنی است و با ماتریس غیرقطبی PP سازگاری ضعیف دارد؛ فصل‌مشترک ناپایدار باعث تمرکز تنش، آغاز ریزترک و جدایش موضعی در کشش می‌شود و خروجی آن افت استحکام کششی است. این نکته در مطالعات سامانه‌های تأخیرانداز شعله پلی‌پروپیلن بارها گزارش شده و به پیوند بین‌سطحی ناکافی و تجمع میکروذرات (microparticle aggregation) نسبت داده شده است [۲۲]. عامل دیگر، نیاز به مقادیر بالای افزودنی تأخیرانداز شعله برای رسیدن به کارایی ضدشعله در PP است و همین افزایش پرتشدگی، تحرک زنجیره‌ها را محدود و شبکه را متراکم‌تر می‌کند؛ که پیامد آن افزایش گرانروی مذاب، کاهش MFI و در نهایت افت استحکام کششی است [۲۳]. عامل سوم، APP می‌تواند در حین فرایند، محیطی نسبتاً اسیدی پدید آورد و تولید گروه‌های فسفریک کند و در حضور برش در اکسترودر و اکسیژن، واکنش‌های قطع زنجیره پلیمری را تسریع کند و باعث افت وزن مولکولی PP شود که در نهایت به‌طور مستقیم استحکام کششی را پایین می‌آورد [۲۴]. درنهایت، تغییرات بلورینگی پلی‌پروپیلن نیز می‌تواند باعث کاهش استحکام کششی ترکیب نهایی شود. برخی مطالعات نشان داده‌اند افزودنی‌های فسفردار می‌توانند مورفولوژی بلوری را تغییر دهند و تردی ترکیب نهایی را افزایش دهند [۲۵].

افزودن ZnB همراه با APP تغییر محسوسی در ازدیاد طول شکست ایجاد کرد (شکل ۵b). به‌طور مثال، در نمونه 22.5APP ازدیاد طول ۲۵٪ بود، اما در نمونه متناظر 22.5APP3ZB این مقدار به ۳۹/۲٪ افزایش یافت (افزایش حدود ۵۷٪). همین روند در نمونه 25APP نیز مشاهده شد؛ به‌طوری که با وجود کاهش استحکام کششی از ۱۴/۳ MPa به ۱۳، ازدیاد طول از ۱۷/۴٪ در 25APP به ۴۰٪ در 25APP3ZB افزایش یافت (بیش از ۲ برابر). این بهبود چشمگیر در انعطاف‌پذیری و خاصیت جذب انرژی می‌تواند به نقش زینک‌بورات در بهبود چسبندگی فصل مشترک بین ذرات APP و ماتریس PP و همچنین تسهیل توزیع تنش در طول شکست نسبت داده شود. در نمونه 30APP3ZB نیز اگرچه ازدیاد طول (۲۶/۴٪) پایین‌تر از مقادیر 22.5APP3ZB و 25APP3ZB بود، اما همچنان نسبت به نمونه 30APP بدون ZB (۱۳/۵٪) بهبود دو برابری نشان داد. از سوی دیگر، استحکام کششی در حضور ZB تغییر محسوسی نداشت و عمدتاً در محدوده ۱۴/۵-۱۳ MPa باقی ماند. این موضوع نشان می‌دهد که نقش اصلی ZB در این سامانه‌ها تقویت انعطاف‌پذیری و خاصیت کشسانی است و مقاومت کششی را افزایش نمی‌دهد. افزودن ZnB می‌تواند در مقادیر متوسط APP، بخشی از تردی ناشی از APP را تعدیل کند و باعث بهبود پخش تنش و کنترل تجمع ذرات شود، اما این روند در مقادیر بالاتر APP اثر محسوسی ندارد.

22. Donmez S., Tuzenli Z., Bayram G., and Savaskan Yilmaz S., Flame Retardancy and Mechanical Properties of Polypropylene Composites Containing Intumescent Flame Retardants, Pre ceramic Polymers, and Other Additives, *SPE Polymers*, 5, 318–330, 2024.
23. Lim Q.F., Tan M.Y., Lin E.M.J., Toh J.P.W., Wang S., Zhu Q., Thitsartarn W., Ho K.H., He C., Liu S., and Kong J., DOPO-Grafted Nitrogen-Rich Polymeric Backbones for Polypropylene: an Efficient Intumescent Synergist to Simultaneously Enhance Flame Retardancy, Mechanical Properties and Aging Resistance, *European Polymer Journal*, 222, 113609, 2025.
24. Kumar B., Feller J.-F., Castro M., Lu J., Conductive bio-polymer nanocomposites (CPC): chitosan-carbon nanotube transducers assembled via spray layer-by-layer for volatile organic compound sensing, *Talanta*, 81, 908-915, 2010.
25. Roumeliotis P. and Drummer D., Ammonium Polyphosphate and Pentaerythritol as a Flame-Retardant System for Polyamide 12 in Selective Laser Sintering, *Progress in Additive Manufacturing*, 10, 4021–4029, 2025.
4. Levchik S., Bocchini S., and Camino G., Halogen-Containing Flame Retardants, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 58–80, 2024.
5. Zhu X., Chen Y., and Zang C., Flame Retardant Properties and Mechanical Properties of Polypropylene with Halogen and Halogen-Free Flame Retardant System, *Journal of Physics: Conference Series*, 2160, 012031, 2022.
6. Sabet M., Advancements in Halogen-Free Polymers: Exploring Flame Retardancy, Mechanical Properties, Sustainability, and Applications, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 63, 1794–1818, 2024.
7. Haveriku S., Meucci M., Badalassi M., Cardelli C., Ruggeri G., and Pucci A., Optimization of the Mechanical Properties of Polyolefin Composites Loaded with Mineral Fillers for Flame Retardant Cables, *Micromachines*, 1, 102–119, 2021.
8. Ray S.S., Orasugh J.T., and Temane L.T., Application of Polymer-Nanoclay in Flame Retardant Systems, *Polymer-Clay Nanocomposites*, 577–636, 2025.
9. Qin Y., Li M., Huang T., Shen C., and Gao S., A Study on the Modification of Polypropylene by a Star-Shaped Intumescent Flame Retardant Containing Phosphorus and Nitrogen, *Polymer Degradation and Stability*, 195, 109801, 2022.
10. Zhang C., Jiang Y., Li S., Huang Z., Zhan X.Q., Ma N., and Tsai F.C., Recent Trends of Phosphorus-Containing Flame Retardants Modified Polypropylene Composites Processing, *Heliyon*, 8, e11225, 2022.
11. Gao Y., Wang Q., and Lin W., Ammonium Polyphosphate Intercalated Layered Double Hydroxide and Zinc Borate as Highly Efficient Flame Retardant Nanofillers for Polypropylene, *Polymers*, 10(10), 1114, 2018.
12. Wu, Quan, Jia Guo, Bin Fei, Xinjian Li, Jun Sun, Xiaoyu Gu, Hongfei Li, and Sheng Zhang., Synthesis of a novel polyhydroxy triazine-based charring agent and its effects on improving the flame retardancy of polypropylene with ammonium polyphosphate and zinc borate. *Polymer Degradation and Stability*, 175, 109123, 2020.
13. Zhang Y., Zhao X., Li X., Zhang Z., and Li Z., Novel Four-in-One Intumescent Flame Retardants for Polypropylene: Synthesis, Characterization and Properties, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 7, 309–317, 2024.
14. Iwko J., Wróblewski R., Anwajler B., Robakowska M., Trzaska O., Postawa P., Jaruga T., Nikodem A., and Smykowski D., Modification of Polypropylene Composite Flammability Through Synergistic and Antagonistic Interactions of Metal Oxides, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 25, 1–25, 2025.
15. Ullah S., Ahmad F., Shariff A.M., Bustam M.A., Gonfa G., and Gillani Q.F., Effects of Ammonium Polyphosphate and Boric Acid on the Thermal Degradation of an Intumescent Fire Retardant Coating, *Progress in Organic Coatings*, 109, 70–82, 2017.
16. Oualha M.A., Amdouni N., and Laoutid F., Synergistic Flame-Retardant Effect between Calcium Hydroxide and Zinc Borate in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA), *Polymer Degradation and Stability*, 144, 315–324, 2017.
17. Xu Y., Zhou R., Mu J., Ding Y., and Jiang J., Synergistic Flame Retardancy of Linear Low-Density Polyethylene with Surface Modified Intumescent Flame Retardant and Zinc Borate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 640, 128400, 2022.
18. Kahraman M., Klzllcan N., and Oral M.A., Influence of Mica Mineral on Flame Retardancy and Mechanical Properties of Intumescent Flame Retardant Polypropylene Composites, *Open Chemistry*, 19, 904–915, 2021.
19. Chen W., Li H., Li L., and Wang X., Reinforcing Condensed Phase Flame Retardancy Through Surface Migration of Brucite@Zinc Borate-Incorporated Systems, *ACS Omega*, 5, 28186–28195, 2020.
20. Cantez H., Yüksel Yılmaz A.N., and Çelik Bedeloğlu A., The Effect of Silicon Dioxide and Zinc Borate on the Flame Retardancy, Thermal and Mechanical Properties of Jute/Epoxy Hybrid Composite, *Journal of Natural Fibers*, 20, 1–14, 2023.
21. Mapossa A.B., dos Anjos E.G.R., and Sundararaj U., Boosting Flame Retardancy of Polypropylene/Calcium Carbonate Composites with Inorganic Flame Retardants, *Materials*, 17, 4553, 2024.