



Semnan University



Research Article

## Preparation, Characterization, and Application of Zinc Borate as a Fire Retardant Agent for Poly (acrylonitrile)

Marzieh Daryanavard<sup>a,\*</sup>, Parisa Shahrokhi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Estahban Higher Education Center- Shiraz University, Estahban, Iran

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

### PAPER INFO

#### Article history:

Received: 26/Jan/2023

Revised: 07/Apr/2023

Accepted: 29/Apr/2023

#### Keywords:

Fire retardant,  
Poly(acrylonitrile), Zinc borate, Ethylenediamine, Boric acid.

### ABSTRACT

Nowadays, fire retardants are very important. These materials are added to flammable items to increase their resistance to flammability. Zinc borates are an important class of the fire retardants, which have been prepared in this paper using two different precursors. In the first method, tris(ethylenediamine) zinc(II) tetraphenyl borate complex,  $[Zn(en)_3](BPh_4)_2$ , was prepared by reaction of  $ZnCl_2$  with en ligand in the presence of  $NaBPh_4$  in water solvent. The prepared Zn(II) complex was calcined at 650 °C to obtain zinc borate. In the second method, a mixture of  $H_3BO_3/ZnO$  with a mole ratio of 6:2 was reacted under the hydrothermal operation at 200 °C, and zinc borate was obtained. The prepared zinc borates were characterized by different methods including FT-IR, XRD, SEM, and TGA. In addition, the application of the prepared zinc borates as a fire retardant was investigated for poly(acrylonitrile) (PAN) polymer. The results show that the addition of zinc borate to PAN increased its resistance to flammability and the combustion process immediately terminated when the sample removed from the flame. Therefore, the prepared zinc borates are good candidates for use as fire retardants in polymers.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2023.29736.2146>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\* Corresponding author: (Marzieh Daryanavard, Assistant Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: [m.daryanavard@alumni.iut.ac.ir](mailto:m.daryanavard@alumni.iut.ac.ir))  
 How to cite this article: Daryanavard, M., & Shahrokhi, P. (2024). Preparation, Characterization, and Application of Zinc Borate as a Fire Retardant Agent for Poly (acrylonitrile). *Applied Chemistry Today*, 19(70), 215-230. (in Persian)

## تهیه، شناسایی و کاربرد زینک بورات به عنوان یک عامل بازدارنده آتش برای پلی آکریلونیتریل

مرضیه دریانورد<sup>۱\*</sup>، پریسا شاهرخی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>مرکز آموزش عالی استهبان، دانشگاه شیراز، استهبان

<sup>۲</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۰۶	<p>امروزه مواد بازدارنده آتش که به مواد قابل اشتعال افزوده می شوند تا مقاومت آن‌ها را در برابر شعله‌وری افزایش دهند، اهمیت زیادی دارند. دسته‌ای از این مواد بازدارنده آتش زینک بورات‌ها هستند که در این مقاله با استفاده از دو نوع پیش ماده مختلف سنتز شده‌اند. در روش اول، ابتدا کمپلکس تریس(اتیلن دی آمین)زینک (II) تترافنیل بورات، <math>[Zn(en)_3](BPh_4)_2</math>، از واکنش <math>ZnCl_2</math> با لیگاند اتیلن دی آمین در حضور <math>NaBPh_4</math> در حلال آب سنتز شد. سپس از کلسینه شدن این کمپلکس در دمای <math>650^\circ C</math>، زینک بورات تهیه شد. در روش دوم، مخلوط <math>H_3BO_3/ZnO</math> با نسبت مولی ۲:۶ تحت روش هیدروترمال در دمای <math>200^\circ C</math> قرار گرفت و زینک بورات به دست آمد. زینک بورات‌های تهیه شده با روش‌های مختلف شامل <math>FT-IR</math>، <math>XRD</math>، <math>SEM</math> و <math>TGA</math> شناسایی شدند. همچنین کاربرد زینک بورات‌های تهیه شده در بازدارندگی اشتعال پلیمر پلی آکریلونیتریل (PAN) بررسی شد. نتایج نشان می‌دهند که حضور زینک بورات در بافت پلی آکریلونیتریل باعث قطع سریع شعله‌وری آن بعد از خروج از شعله می‌شود. بنابراین، زینک بورات‌های تهیه شده می‌توانند به عنوان بازدارنده آتش در پلیمرها استفاده شوند.</p>
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۱/۱۸	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۰۹	
<p><b>کلمات کلیدی:</b> بازدارنده آتش، پلی آکریلونیتریل، زینک بورات، اتیلن دی آمین، بوریک-اسید.</p>	
	DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/chem.2023.29736.2146">https://doi.org/10.22075/chem.2023.29736.2146</a>
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )	

### ۱- مقدمه

بازدارنده‌های آتش انواعی از مواد شیمیایی هستند که به مواد قابل احتراق اضافه می شوند تا آن‌ها را نسبت به افروزش مقاوم کنند [۱-۳]. این ترکیبات به صورتی طراحی می شوند که خطر ناشی از شروع آتش را در حین تماس با منابع حرارتی مختلف از قبیل سیگار، شعله و برق کمتر کنند. اگر ماده قابل اشتعال افروخته شود، بازدارنده شعله قابلیت کند کردن احتراق را داشته و اغلب از گسترش آتش به سایر قسمت‌ها جلوگیری می‌نماید. با توجه به اینکه اصطلاح "بازدارنده آتش" توصیف کننده عملکرد بوده و دسته‌بندی شیمیایی را توصیف نمی‌کند، محدوده گسترده‌ای از مواد شیمیایی برای این کار استفاده می‌شوند. برای مثال، پلاستیک‌ها طیف گسترده‌ای از خصوصیات شیمیایی و مکانیکی دارند و رفتار احتراقی متفاوتی از خود نشان می‌دهند، بنابراین نیاز دارند با بازدارنده‌های آتش مناسب مخلوط شوند [۳-۶].

افزایش قابل توجه مواد قابل اشتعال در خانه‌ها و ادارات از قبیل توسعه تجهیزات الکتریکی و بالا رفتن سطح آسایش (مبلمان، فرش‌ها، اسباب بازی‌ها، مجله‌ها، کاغذها و ...) موجب شده است که نیاز به استفاده از بازدارنده‌های آتش افزایش یابد. اگرچه،

ایمنی آتش در بعضی مواقع می‌تواند توسط مواد غیرقابل احتراق یا با طراحی روش‌های مهندسی تامین گردد، اما اغلب استفاده از بازدارنده‌های آتش می‌تواند عملکرد، زیبایی و مقرون به صرفه بودن کالاها را تحت تاثیر قرار دهد. آمار نشان می‌دهد که ۱۰ تا ۲۰ مرگ در اثر حوادث آتش سوزی به ازای هر یک میلیون نفر در کشورهای صنعتی پیشرفته مشاهده می‌شود. دلیل اصلی مرگ‌های ناشی از آتش، تنفس گازهای احتراق و دود است. گازهای آزاد شده از آتش سمی هستند، زیرا در همه آتش‌ها، محصولات سمی از سوخت ناکامل مواد آلی از قبیل پلاستیک‌ها، چوب‌ها، پارچه‌ها و کاغذها آزاد می‌شوند. بازدارنده‌های آتش در تمامی موارد منجر به کاهش تولید این نوع ترکیبات سمی می‌شوند [۶-۹]. بازدارنده‌های آتش می‌توانند به صورت فیزیکی به وسیله سردکردن و ایجاد لایه محافظتی با رقیق کردن سوخت یا به صورت شیمیایی عمل کنند [۱]. بازدارنده‌های آتش، بر اساس روش استفاده به دو دسته افزودنی و واکنشی تقسیم می‌شوند. بازدارنده‌های آتش افزودنی معمولاً طی فرایند شکل‌دهی پلیمر به آن افزوده می‌شوند و در این حالت با پلیمر واکنش نمی‌دهند. این دسته معمولاً پرکننده‌های معدنی و ترکیبات آلی هستند که می‌توانند شامل ماکرومولکول‌ها باشند. بازدارنده‌های آتش واکنشی برخلاف دسته اول، معمولاً در طول زنجیره به عنوان منومر یا پیش‌ماده پلیمری تهیه می‌شوند و یا در واکنش‌های تکمیلی یا تعقیبی و... وارد می‌شوند. این بازدارنده‌های آتش وارد زنجیره پلیمر می‌شوند. خانواده اصلی بازدارنده‌های آتش افزودنی شامل هالوژن‌ها، فسفر، نیتروژن، سیستم‌های کف‌ساز، مواد معدنی (بر پایه آلومینیوم و منیزیم) و سایر مواد مانند بوراکس‌ها، آنتیموان اکسید و نانوکامپوزیت‌ها هستند [۱۰ و ۱۱].

ترکیبات بور و روی علاوه بر کاربردهای مختلف [۱۲-۱۴]، از بازدارنده‌های مهم آتش هستند. کاربرد عمده بورات‌ها، مخلوط بوریک‌اسید و بوراکس به عنوان بازدارنده آتش برای سلولز (پنبه) و زینک‌بورات برای PVC و سایر پلاستیک‌ها مانند پلی‌الفین‌ها، الاستومرها<sup>a</sup>، پلی‌آمیدها و رزین‌های اپوکسی<sup>b</sup> است. در سیستم‌های دارای هالوژن، زینک‌بورات همراه با آنتیموان اکسید استفاده می‌شود. در حالی که در سیستم‌های بدون هالوژن، این ترکیب به طور معمول همراه با آلومینیوم هیدروکسید، منیزیم هیدروکسید یا فسفر قرمز استفاده می‌شود. در بعضی از کاربردهای خاص، زینک‌بورات به تنهایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ترکیبات حاوی بور رهاسازی آب را به صورت مرحله‌ای انجام داده و پوشش شیشه‌ای تشکیل می‌دهند که سطح را محافظت می‌کنند [۱۵]. ترکیبات روی نیز در ابتدا به عنوان خاموش‌کننده دود برای PVC استفاده شدند، سپس مشخص شد که آن‌ها همچنین می‌توانند به عنوان بازدارنده آتش در پلاستیک‌های خاص همراه با تشکیل ذغال استفاده شوند. زینک‌سولفید اثر هم‌افزایی در PVC نشان داده و می‌تواند جایگزین آنتیموان اکسید شود [۱۶]. زینک‌بورات در PVC به عنوان جایگزین برای آنتیموان اکسید به کار می‌رود با این تفاوت که زینک‌بورات مزیت دودکنندگی نسبتاً کمتری داشته و به عنوان

<sup>a</sup> Elastomers<sup>b</sup> Epoxy resins

ضد پس‌فروزش نیز به کار می‌رود. متداول‌ترین زینک‌بورات استفاده شده ترکیب تجاری  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  است که به طور غیرمعمولی آب هیدراته خود را تا دمای  $290^\circ\text{C}$  نگه می‌دارد. پایداری گرمایی این ترکیب باعث می‌شود که از آن به عنوان بازدارنده آتش برای پلاستیک‌ها استفاده شود. زینک‌بورات‌های متعدد دیگری نیز مانند  $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و  $2\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  در بازار موجود هستند که به عنوان افزودنی در PVC به کار می‌روند. ترکیب هیدرات پایدارتر  $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  که مقداری از آب خود را در دمای  $415^\circ\text{C}$  از دست داده است و همچنین زینک‌بورات بدون آب  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$  نیز در دسترس هستند که معمولاً در ترموپلاستیک‌های مهندسی استفاده می‌شوند. اثر ناپایدارکنندگی که بعضی مواقع برای زینک‌بورات‌ها در PVC مشاهده می‌شود را می‌توان به مقدار ZnO نسبت داد. به طوری که هرچه مقدار ZnO کمتر باشد، بازدارنده آتش بهتری خواهد بود. همچنین، اثر گرماگیری و رقیق‌سازی سوخت زمانی که آب هیدراته از زینک‌بورات هیدراته جدا می‌شود نیز مشاهده شده است. بر اساس استاندارد آتش و سایر افزودنی‌های اضافه شده، جایگزینی آنتیموان اکسید با کاهش هزینه فرمولا سیون و کاهش دود به طور کامل یا به طور جزئی با زینک‌بورات ممکن است. همچنین زینک‌بورات‌ها اثرات هم‌افزایی بازدارنده‌های آتش را با آنتیموان اکسید به ویژه زمانی که حاوی آلومینات‌های هیدرات، منیزیم هیدروکسید یا کلسیم کربنات باشند، نشان می‌دهند. اثرات هم‌افزایی با ترکیباتی مانند زینک‌استانات، آمونیوم اکتامولیبیدات یا آلکیل‌دی‌فنیل‌فسفات‌ها در کاهش دود مشاهده شده است. زینک‌بورات‌ها زمانی که به انواع پلیمرها اضافه می‌شوند، در مقایسه با دیگر بازدارنده‌های آتش مزایای عمده‌ای دارند. مهم‌ترین مزیت زینک‌بورات‌ها این است که به محض احتراق هیچ گونه مواد سمی و خورنده‌ای تولید نمی‌کنند. همچنین زینک‌بورات‌ها به دلیل دمای آب‌زدایی<sup>د</sup> بالایی که دارند، کاربردهای فراوانی در دماهای بالا دارند. این ترکیبات معایبی نیز دارند به عنوان مثال مصرف آن‌ها در مقادیر زیاد باعث پخش غیریکنواخت در ماتریس پلیمری می‌شود که منجر به کاهش خصوصیات مکانیکی پلیمر می‌گردد [۱۷-۲۱]. روش‌های مختلفی برای تهیه زینک‌بورات‌ها با اندازه نانو و میکرو وجود دارد، مانند تبخیر گرمایی، فرایند سل-ژل و به دنبال آن گرم کردن، خشک کردن فوق بحرانی با اتانول، و ته‌نشینی بخار شیمیایی. مطالعات قبلی برای تهیه زینک‌بورات‌ها با استفاده از نمک‌های روی و نمک‌های بورات بوده است. پارامترهای متعددی مانند نسبت مولی  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ، دمای واکنش، زمان واکنش و مقدار آب در تهیه زینک‌بورات‌ها مؤثر هستند. شای<sup>ه</sup> و همکارانش، ترکیب  $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  را با استفاده از  $\text{ZnSO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  به عنوان مواد اولیه و در حضور PEG300 به عنوان سورفکتانت تهیه کردند [۲۲-۲۴]. هدف از این مطالعه تهیه نانو/میکروساختارهای متفاوت زینک‌بورات بود که توسط پارامترهای متفاوت واکنش کنترل شد. گون<sup>ف</sup> و همکارانش نیز

<sup>c</sup> Thermoplastics

<sup>d</sup> Dehydration

<sup>e</sup> Shi

<sup>f</sup> Gönen

زینکبورات‌ها را با استفاده از مخلوط زینک‌اکسید و بوریک‌اسید و همچنین مخلوط بوراکس دکاهیدرات و زینک‌نیترات هگزا‌هیدرات تهیه کردند و برای حذف برهمکنش‌های ممکن بین زینکبورات و حلال از خشک کردن فوق بحرانی آن با اتانول استفاده کردند [۲۵]. در سال‌های اخیر بیشتر مطالعات صورت گرفته در مورد تهیه و شناسایی انواع مختلف زینکبورات‌ها با هدف تولید ذرات با حداقل اندازه بوده است و مطالعات اندکی در مورد انتخاب سورفکتانت و غلظت آن در محیط واکنش برای کاهش اندازه صورت گرفته است [۲۲-۲۷].

پلی آکریلونیتریل (PAN) در اثر گرما ابتدا به زرد، سپس قرمز و نهایتاً به سیاه تغییر رنگ می‌دهد. تغییر رنگ این پلیمر به دلیل ایجاد بخش‌های به هم آمیخته گروه‌های نیتریل در طی واکنش است. چهار نوع تغییر شامل پارگی زنجیر، برقراری پیوندهای بین زنجیری، هیدروژن‌دار شدن و ایجاد حلقه وجود دارد. اگر این پلیمر تحت خلا یا در هوا بیش از  $200^{\circ}\text{C}$  گرما داده شود، حلقه‌های تشکیل شده نیتروژن و هیدروژن خود را آزاد می‌کنند و حلقه‌های کربنی تشکیل می‌گردند که نتیجه آن ایجاد فیبرهای کربنی است. یکی از مهم‌ترین مواد خام جهت تولید فیبرهای کربنی PAN است. در دماهای  $400$ ،  $600$  و  $800^{\circ}\text{C}$  نخ‌های پلی آکریلونیتریل پیرولیز می‌شوند که محصول عمده آن HCN بسیار سمی است. در دماهای بالاتر نیز مقدار HCN، استونیتریل، آکریلونیتریل و سیانوبنزن‌ها افزایش می‌یابد.

در این پژوهش، با توجه به اهمیت زینکبورات‌ها در بازدارنده‌های آتش و صنایع شیمیایی مختلف، میکروذرات زینکبورات با استفاده از پیش‌ماده‌های متفاوت و از دو روش مختلف سنتز شدند و ویژگی‌های آن‌ها با روش‌های مختلف بررسی و مقایسه شدند. سپس اثر بازدارندگی آتش آن‌ها در مخلوط با پلیمر پلی آکریلونیتریل (PAN) مطالعه شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و حلال‌ها

زینک کلرید ( $\text{ZnCl}_2$ )، سدیم‌تترافنیل‌بورات،  $\text{ZnO}$ ، بوریک‌اسید، اتیلن‌دی‌آمین و اتانول از شرکت مرک خریداری شدند.

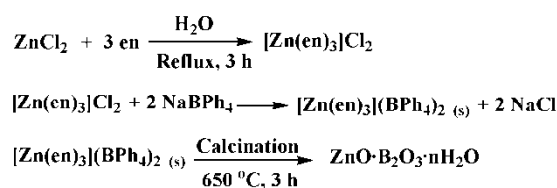
### ۲-۲- دستگاه‌ها و روش‌ها

طیف‌های FT-IR با استفاده از دستگاه زیر قرمز FT-IR JASCO 680-PLUS با قرص KBr ثبت شدند. همچنین روش‌های میکرو سکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) برای اکسیدهای مختلط فلزی به وسیله دستگاه‌های FE-SEM مدل Hitachi S-4160 و XRD مدل Bruker D8 Advance انجام شدند. تست شعله پلیمر PAN با استفاده از دستگاه Stanton radcroft مدل S/N 710 انجام گرفت.

### ۲-۳- تهیه زینکبورات با استفاده از پیش‌ماده $[\text{Zn(en)}_3](\text{BPh}_4)_2$ و عملیات کلسینه کردن

ابتدا در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری حاوی مگنت، ۱ میلی‌مول ( $0.136$  گرم) نمک زینک کلراید ( $\text{ZnCl}_2$ ) در آب حل شد و محلول

بی‌رنگی تشکیل گردید. سپس مقدار ۳ میلی‌مول (۰/۲۳۴ گرم) اتیلن‌دی‌آمین (en) به آن اضافه شد. محلول ابتدا کدر و شیرینی رنگ شد ولی با هم‌زدن مخلوط واکنش در مدت زمان بیشتر، دوباره بی‌رنگ گردید. مخلوط واکنش تحت عمل رفلکس به مدت ۳ ساعت در دمای °C ۷۰-۸۰ قرار گرفت. سپس ۲ میلی‌مول (۰/۸۴ گرم) NaBPh<sub>4</sub> به مخلوط اضافه شد که بلافاصله رسوب سفید رنگی ایجاد گردید. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در یخچال نگهداری شد. کمپلکس تهیه شده [Zn(en)<sub>3</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> در آب نامحلول است و می‌توان آن را به سادگی با صاف کردن و شست‌شو با آب خالص کرد. بنابراین سوپانسیون سفیدرنگ حاصل با فریت صاف و با آب مقطر شسته شد و در هوا خشک گردید. رسوب حاصل در دمای °C ۶۵۰ به مدت ۳ ساعت در کوره کلسینه شد. البته دماهای پایین‌تر و بالاتر هم مورد بررسی قرار گرفتند که بهترین نتیجه در دمای °C ۶۵۰ به دست آمد. محصول نهایی زینک‌بورات شیرینی رنگ ZnO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O است که در آب پخش و سانتریفوژ شد تا ناخالصی‌های محلول در آب از آن جدا شوند. زینک‌بورات تهیه شده پس از خشک شدن در هوا با روش‌های مختلف شناسایی شد. شمای ۱ مراحل تهیه زینک‌بورات از پیش‌ماده [Zn(en)<sub>3</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> را نشان می‌دهد.



شمای ۱- تهیه ZnO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O با کلسینه کردن پیش‌ماده [Zn(en)<sub>3</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

## ۲-۴- تهیه زینک‌بورات با استفاده از بوریک‌اسید و زینک‌اکسید

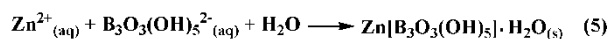
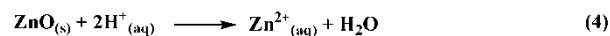
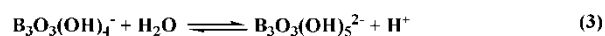
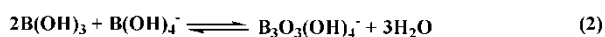
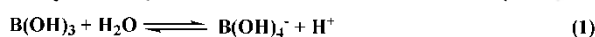
اگرچه زینک‌بورات‌ها قبلاً از واکنش بوریک‌اسید با ZnO تهیه شده‌اند [۲۷]، ولی در این پژوهش با تغییر نسبت استوکیومتری و شرایط واکنش علاوه بر تهیه زینک‌بورات با خلوص بالاتر، شرایط تهیه آن نیز از نظر اقتصادی بهینه شد. در این روش جدید، ابتدا در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مقدار ۶ میلی‌مول (۰/۳۷۲ گرم) بوریکا سید در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس این محلول به راکتور اتوکلاو منتقل شد و به مدت ۱ ساعت در دمای °C ۱۰۰ حرارت داده شد. سپس ۲ میلی‌مول (۰/۱۶۲ گرم) زینک‌اکسید (ZnO) به راکتور افزوده و راکتور به مدت ۶ ساعت در دمای °C ۲۰۰ حرارت داده شد. محصول به دست آمده با سانتریفوژ جدا و چندین بار با آب مقطر و در نهایت با اتانول شسته شد. واکنش کلی تهیه زینک‌بورات از H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/ZnO و مکانیسم پیشنهادی این واکنش به ترتیب در شمای ۲ و ۳ نشان داده شده‌اند.

ابتدا بوریک‌اسید بر اساس یک واکنش تعادلی در آب حل می‌شود و آنیون بورات را تولید می‌کند (واکنش ۱). سپس این آنیون با مقدار اضافی بوریک‌اسید واکنش‌های متوالی انجام می‌دهد و آنیون‌های پلی‌بورات را تولید می‌کند (واکنش‌های ۲ و ۳). ZnO یک اکسید آمفوتر است و بنابراین می‌تواند در حضور H<sup>+</sup> نقش باز را برعهده گیرد (واکنش ۴). کاتیون Zn<sup>2+</sup> تولید شده با

آنیون پلی بورات برهمکنش داده (واکنش ۵) و محصول آن در دمای بالا تعدادی آب از دست می دهد (واکنش ۶). محصول نهایی یک رسوب شیری رنگ است که در گروه زینکبوراتها قرار می گیرد. همانطور که ذکر شد این روش در مقایسه با روش های قبلی مزایای زیادی دارد که عبارتند از: عدم استفاده از سورفکتانت های متداول مانند سدیم دود سیل سولفات، عدم استفاده از افزودنی های ویژه مانند اوره، عدم نیاز به حلال های آلی مانند اتیلن گلیکول، انجام واکنش در زمان کوتاه تر و دمای پایین تر، کیفیت ظاهری بهتر محصول، خلوص بالاتر محصول به دست آمده، خالص سازی راحت محصول و حذف عمده ناخالصی ها توسط شستشو با آب. بنابراین، این روش پیشنهادی می تواند در مقیاس بالا و حتی در مقیاس صنعتی برای تولید زینکبورات استفاده شود.



شمای ۲- تهیه  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  با استفاده از  $\text{ZnO}$  و  $\text{H}_3\text{BO}_3$



شمای ۳- مکانیسم پیشنهادی تهیه زینکبورات با استفاده از  $\text{ZnO}$  و  $\text{H}_3\text{BO}_3$

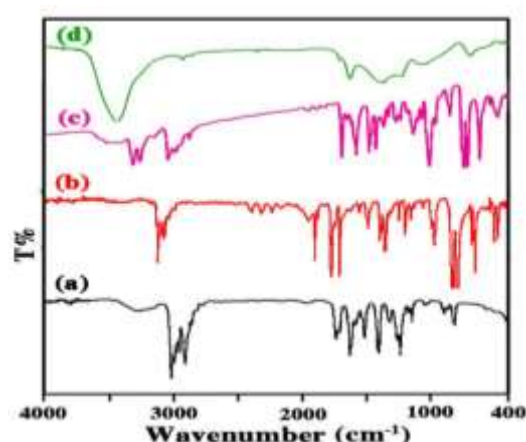
### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- بررسی ساختار و شناسایی ترکیبات تهیه شده

##### ۳-۱-۱- بررسی طیف ارتعاشی زیر قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR)

شکل ۱ طیف FT-IR (a) اتیلن دی آمین، (b) تترافنیل بورات، (c) کمپلکس  $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{BPh}_4)_2$  و (d) زینکبورات تهیه شده از روش اول را نشان می دهد. در طیف FT-IR اتیلن دی آمین خالص (۱a)، نوار پهن ظاهر شده در  $3428 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش های کششی گروه آمینی است. نوارهای ظاهر شده در محدوده  $2800-2980 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش های کششی گروه های C-H آلیفاتیکی هستند. نوارهای مربوط به ارتعاش های خمشی گروه های  $\text{CH}_2$  آلیفاتیکی نیز در  $1460 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده اند. همچنین نوارهای مربوط به پیوندهای یگانه C-C و C-N به ترتیب در نواحی  $1210$  و  $1162 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده اند. در شکل ۱b طیف FT-IR مربوط به تترافنیل بورات نشان داده شده است. نوارهای ظاهر شده در محدوده  $2920-3090 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های C-H آروماتیکی هستند. نوار مربوط به پیوند دوگانه کربن های فنیلی در  $1562 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. همچنین نوارهای مربوط به پیوندهای C-B در محدوده  $732-899 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده اند. در طیف FT-IR مربوط به پیش ماده  $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{BPh}_4)_2$  (۱c)، نوارهای مربوط به گروه های N-H در ناحیه  $3230-3400 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده اند. نوارهای مربوط به

گروه‌های C-H آروماتیک و آلیفاتیک در نواحی  $3050$  و  $2921 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. همچنین نوارهای مربوط به پیوندهای C-B در پایین‌تر از  $800 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. در طیف FT-IR زینک‌بورات (۱d) نوارهای اضافی در نواحی  $3420 - 3200$   $\text{cm}^{-1}$  می‌توانند مربوط به گروه‌های هیدروکسی با شند که در ساختار بورات وجود دارند. همچنین نوار مربوط به ارتعاش‌های خمشی مولکول‌های آب موجود در این ترکیب در محدوده  $1623 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. نوارهای ظاهر شده در نواحی  $1415 - 1435$  و  $925 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن بوران-اکسیژن تری‌گونا<sup>g</sup> ( $\text{BO}_3$ ) می‌باشند [۲۸]. همچنین ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به ساختار چهاروجهی<sup>h</sup> ( $\text{BO}_4$ ) به ترتیب در نواحی  $1015 - 1179$  و  $830 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. همه این نوارها تاییدکننده ساختار زینک‌بورات هستند.



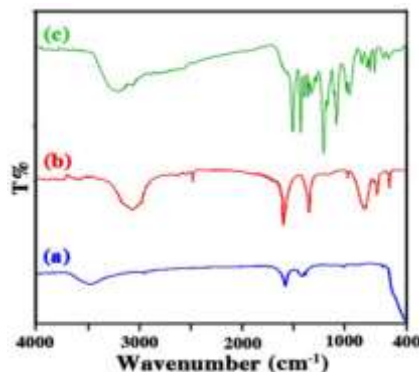
شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به (a) اتیلن‌دی‌امین، (b) تترافنیل‌بورات، (c) کمپلکس  $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{BPh}_4)_2$  و (d) زینک‌بورات تهیه شده.

شکل ۲ طیف FT-IR مربوط به (a) ZnO، (b) بوریک‌اسید و (c) زینک‌بورات تهیه شده با روش دوم را نشان می‌دهد. در شکل ۲a نوار پهن مشاهده شده در  $3428 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسی بر روی سطح ذرات ZnO است. همچنین نوار مشاهده شده در محدوده  $424 - 640 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Zn-O است. در طیف FT-IR مربوط به بوریک‌اسید (۲b)، نوار مربوط به گروه O-H آن در ناحیه  $3120 - 3330 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. همچنین ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به B-O در  $\text{BO}_3$  به ترتیب در محدوده  $1465$  و  $887 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش‌های خمشی درون صفحه‌ای و خارج صفحه‌ای مربوط به B-O-H نیز به ترتیب در ناحیه  $1105$  و  $819 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. همچنین نوار مشاهده شده در ناحیه  $547 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند B-O-B است. همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف FT-IR مربوط به زینک‌بورات تهیه شده با استفاده از ZnO و  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (۲c) با طیف FT-IR زینک‌بورات تهیه شده با روش اول (۱d) اندکی تفاوت دارد که می‌تواند ناشی از تشکیل فازهای متفاوت از زینک‌بورات در این دو روش باشد.

<sup>g</sup> Trigonal

<sup>h</sup> Tetrahedral

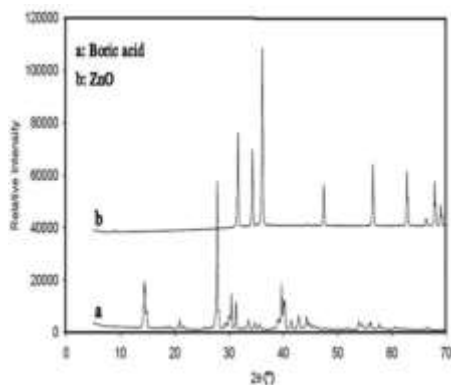




شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به (a) ZnO، (b) بوریک اسید و (c) زینک بورات تهیه شده.

### ۳-۱-۲- بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

XRD یک روش قدرتمند برای تشخیص فازهای بلوری و بررسی ویژگی‌ها و نقص‌های ساختاری است. در شکل ۳ الگوی XRD مربوط به بوریک اسید و ZnO خالص نشان داده شده است. در الگوی XRD مربوط به بوریک اسید پیک‌های اصلی در نواحی  $2\theta$   $14/4^\circ$ ،  $27/8^\circ$ ،  $30/3^\circ$ ،  $31/3^\circ$ ،  $40/2^\circ$ ،  $41/5^\circ$ ،  $42/9^\circ$  و  $44/3^\circ$  مشاهده می‌شوند که این پیک‌ها با الگوی استاندارد XRD بوریک اسید مطابقت دارند و تایید کننده ساختار بلوری تری کلینیک<sup>۱</sup> این ترکیب هستند [۲۸]. همچنین الگوی XRD مربوط به ZnO خالص پیک‌هایی را در  $2\theta$  حدود  $31/6^\circ$ ،  $34/3^\circ$ ،  $36/1^\circ$ ،  $47/4^\circ$ ،  $56/5^\circ$ ،  $62/7^\circ$ ،  $65/3^\circ$  و  $69/1^\circ$  نشان می‌دهد که با الگوی استاندارد XRD مربوط به ZnO مطابقت دارد و تایید کننده ساختار بلوری هگزاگونال این ترکیب است [۲۸].

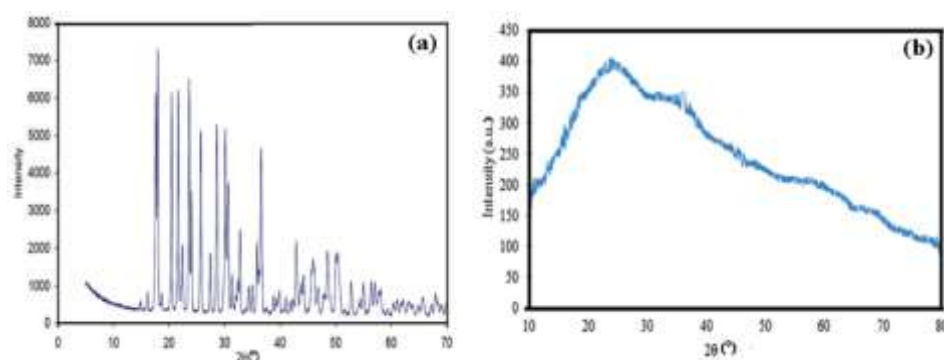


شکل ۳- الگوی XRD مربوط به (a) بوریک اسید و (b) ZnO خالص.

شکل ۴a الگوی XRD مربوط به زینک بورات تهیه شده با استفاده از ZnO و  $H_3BO_3$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود زینک بورات تهیه شده مانند مواد اولیه آن دارای ساختار بلوری است و پیک‌های اصلی با شدت زیاد در نواحی  $2\theta$  حدود  $18-36/6^\circ$  ظاهر شده‌اند. پیک‌های شناسایی شده در ناحیه  $2\theta$  حدود  $18^\circ$ ،  $20/9^\circ$ ،  $21/7^\circ$ ،  $22/5^\circ$ ،  $23/4^\circ$ ،  $24^\circ$  و  $27/5^\circ$  و  $6/28^\circ$  مطابق با الگوی استاندارد XRD برای زینک بورات با فرمول  $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$  است [۲۸]. بنابراین، زینک بورات تهیه شده با استفاده از ZnO و  $H_3BO_3$  به صورت  $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$  است. لازم به ذکر است که حضور پیک‌های با

<sup>۱</sup> Triclinic

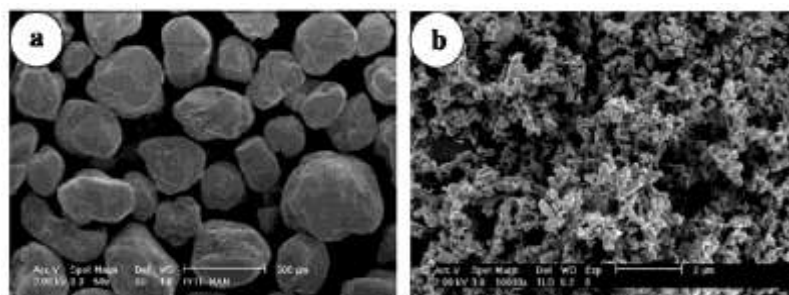
شدت کم در نواحی بالاتر از  $36^\circ$  در الگوی XRD زینکبورات تهیه شده، می‌تواند مربوط به مقادیر اندک برخی از فازهای دیگر این ماده باشد که ناشی از عوامل مختلفی مانند شرایط انجام واکنش و همچنین دمای واکنش است. از جمله می‌توان به ترکیب  $2\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  به عنوان یکی از این محصولات جزئی اشاره کرد. شکل ۴b الگوی XRD مربوط به زینکبورات تهیه شده با استفاده از پیش‌ماده  $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{BPh}_4)_2$  را نشان می‌دهد. الگوی XRD به شدت پهن این ترکیب، نشانگر ساختار آمورف زینکبورات تهیه شده با این روش است. البته مقدار اندکی فازهای بلوری نیز در آن قابل مشاهده است. ساختار زینکبورات‌ها به شرایط و پارامترهای واکنش بسیار حساس است و گزارش‌های زیادی از تهیه زینکبورات‌های تقریباً آمورف در مراجع وجود دارد [۲۹-۳۴].



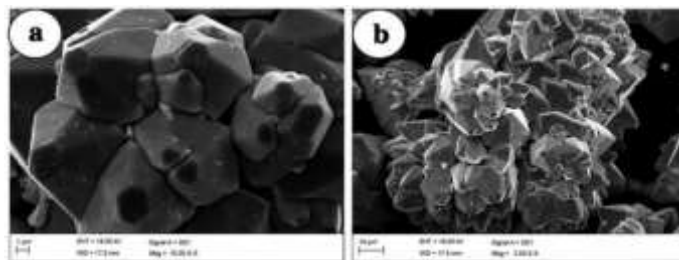
شکل ۴- الگوی XRD مربوط به زینکبورات تهیه شده با استفاده از (a)  $\text{ZnO}$  و  $\text{H}_3\text{BO}_3$  و (b) پیش‌ماده  $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{BPh}_4)_2$ .

### ۳-۱-۳- بررسی خواص میکروسکوپی زینکبورات‌های تهیه شده

برای بررسی ریخت و ساختار زینکبورات‌های تهیه شده از تصویرهای SEM استفاده شد. در شکل ۵ تصویرهای SEM مربوط به بوریک‌اسید و ZnO نشان داده شده‌اند. تصویر SEM بوریک‌اسید ساختاری را نشان می‌دهد که اندازه ذرات آن بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر است. تصویر SEM زینک‌اکسید نیز ساختاری را نشان می‌دهد که در آن ذرات به صورت یکنواخت و هموزن پراکنده شده‌اند. میانگین ذرات بدست آمده برای آن کمتر از ۵۰۰ نانومتر است. همچنین تصویرهای SEM زینکبورات تهیه شده با استفاده از  $\text{ZnO}$  و  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ساختار بلوری هگزاگونالی را برای این ترکیب نشان می‌دهند (شکل ۶). طول و عرض این بلورهای هگزاگونالی بین یک تا ۱۰ میکرومتر است، اما ضخامت این بلورها ممکن است که در اندازه نانومتری باشد.

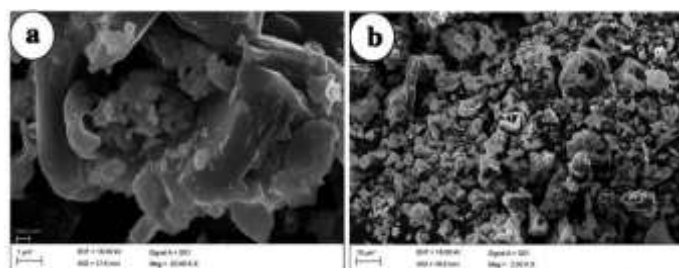


شکل ۵- تصویر SEM مربوط به (a) بوریک‌اسید و (b) زینک‌اکسید.



شکل ۶- تصویرهای SEM مربوط به زینکبورات سنتز شده با استفاده از  $\text{ZnO}$  و  $\text{H}_3\text{BO}_3$  با دو بزرگنمایی.

شکل ۷ تصویرهای SEM مربوط به زینکبورات تهیه شده با استفاده از پیش ماده  $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{BPh}_4)_2$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصویرها مشخص است، ذرات زینکبورات تهیه شده با این روش به صورت ورقه‌های نازک پلی هدرال<sup>۱۱</sup> هستند. قطر ورقه‌ها بین ۱۰۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر متغیر است و همچنین ضخامت ورقه‌ها در حدود ۳۰۰ نانومتر است. به‌طور کلی پارامترهای مختلفی بر اندازه ذرات زینکبورات‌های تهیه شده موثر هستند. یکی از پارامترهایی که منجر به تغییر اندازه ذرات زینکبورات می‌شود میزان و نوع حلال واکنش است. به عنوان مثال، اگر در تهیه زینکبورات از مقادیر مولی بیشتری از حلال آب برای انجام واکنش استفاده شود، اندازه ذرات زینکبورات حاصل نسبت به حالتی که از مقادیر کمتری از حلال آب استفاده می‌شود، کوچک‌تر است [۳۵].

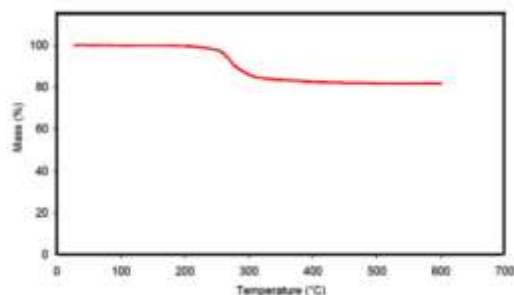


شکل ۷- تصویر SEM مربوط به زینکبورات تهیه شده با پیش ماده  $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{BPh}_4)_2$  با دو بزرگنمایی.

### ۳-۱-۴- بررسی تجزیه گرمایی زینکبورات‌های تهیه شده

خواص گرمایی زینکبورات تهیه شده با روش تجزیه گرمایی وزن سنجی (TGA) تحت اتمسفر نیتروژن با سرعت حرارت‌دهی  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  بررسی شد. شکل ۸ ترموگرام TGA مربوط به زینکبورات تهیه شده با استفاده از  $\text{ZnO}$  و  $\text{H}_3\text{BO}_3$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود وقتی نمونه از دمای محیط تا دمای  $600^\circ\text{C}$  گرما داده شده است، یک مرحله کاهش وزن اتفاق افتاده است. این کاهش وزن که از دمای  $235^\circ\text{C}$  شروع شده و تا دمای حدود  $400^\circ\text{C}$  ادامه دارد، مربوط به واکنش تراکمی گروه هیدروکسیل با بورات‌ها و از دست دادن آب در ساختار زینکبورات است [۲۸]. کاهش وزن صورت گرفته در زینکبورات در این مرحله حدود ۱۸٪ است. وزن باقیمانده در دمای  $650^\circ\text{C}$  برای زینکبورات تهیه شده با این روش تقریباً حدود ۷۷٪ است که عمدتاً به دلیل ذرات معدنی باقی‌مانده مانند  $\text{ZnO}$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  در نمونه است.

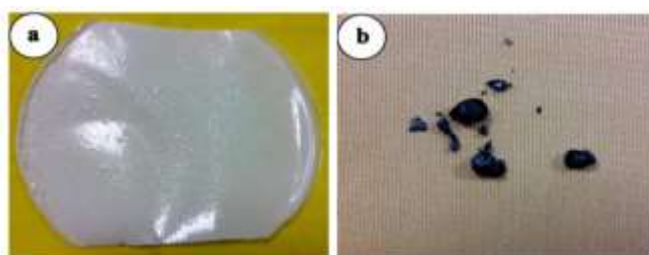
<sup>۱۱</sup> Polyhedral



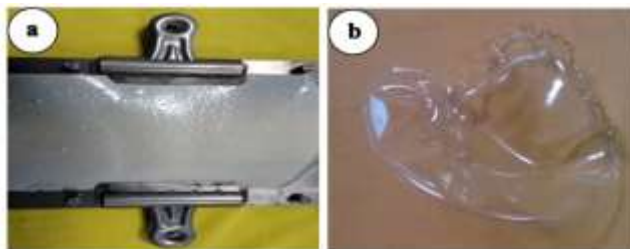
شکل ۸- ترموگرام TGA مربوط به زینکبورات تهیه شده با استفاده از  $\text{ZnO}$  و  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

### ۲-۳- بررسی خواص بازدارندگی آتش در پلیمر پلی آکریلونیتریل (PAN) در حضور زینکبورات

در آزمون بازدارندگی آتش، برای اندازه گیری زمان دقیق سوختن از یک ریسمان پنبه ای که در بالای نمونه قرار می گیرد، استفاده می شود. یک وزنه به یک سر این ریسمان آویزان است که به محض سوختن و پاره شدن ریسمان، بر روی کرنومتر افتاده و آن را متوقف می سازد. مطابق استاندارد، علاوه بر ثبت زمان سوختن ۱۵۰ میلی متر از نمونه (سرعت اشتعال)، باید نحوه سوختن نمونه نیز به صورت کیفی (از نظر ذوب شدن، تشکیل قطرات مذاب، تشکیل باقیمانده ذغالی و ...) گزارش شود. در این پژوهش، به منظور ارزیابی کیفی سوختن نمونه ها، یک تکه از فیلم های تشکیل شده به ابعاد  $4 \times 2 \text{ cm}^2$  بریده شد و به مدت ۳ ثانیه در تماس با شعله قرار داده شد. آنگاه نحوه سوختن نمونه از نظر ذوب شدن، تشکیل یا عدم تشکیل قطرات مذاب و ... بررسی شد. لازم به ذکر است که ذوب نشدن و عدم تشکیل قطرات مذاب (یا به عبارتی دیگر؛ داشتن باقیمانده ذغالی) بسیار مطلوب و از نظر پزشکی و کاهش صدمات ناشی از سوختگی، بسیار حائز اهمیت است. برای آزمون بازدارندگی آتش، دو فیلم یکسان از PAN تهیه شد که یکی دارای زینکبورات و دیگری فاقد آن بود. نمونه PAN خالص هنگام قرار گرفتن در شعله به سرعت مشتعل شد و بعد از قطع شعله به سوختن ادامه داد تا در نهایت، باقیمانده ذغالی از آن به جا ماند. شکل ۹ تصویر فیلم PAN خالص قبل از آزمون شعله و بعد از اتمام آن را نشان می دهد. در نمونه PAN حاوی زینکبورات بلافاصله بعد از قطع شعله، اشتعال پلیمر نیز به سرعت متوقف شد. این آزمون نشان می دهد که زینکبورات تهیه شده به خوبی قابلیت بازدارندگی از آتش را برای پلیمر PAN دارد. تصویر نمونه PAN حاوی زینکبورات قبل از آزمون شعله و بعد از انجام آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۹- تصویر مربوط به نمونه PAN خالص (a) قبل از آزمون شعله و (b) بعد از آزمون شعله.



شکل ۱۰- تصویر مربوط به نمونه PAN دارای زینکبورات تهیه شده (a) قبل از آزمون شعله و (b) بعد از آزمون شعله.

### ۳-۳- نتیجه گیری

در این پژوهش، زینکبوراتها با استفاده از دو پیش ماده  $[Zn(en)_3](BPh_4)_2$  و  $H_3BO_3/ZnO$  تهیه شدند و ساختار آنها با روش‌های مختلف بررسی شد. مقایسه الگوی XRD آنها نشان می‌دهد که زینکبورات حاصل از  $H_3BO_3/ZnO$  دارای فاز بلوری مربوط به مواد اولیه است در حالی که زینکبورات تهیه شده با کلسینه کردن پیش ماده  $[Zn(en)_3](BPh_4)_2$  به صورت آمورف است. همچنین روش جدید گزارش شده برای تهیه زینکبورات از پیش ماده  $H_3BO_3/ZnO$  مزایای زیادی نسبت به روش گزارش شده در مراجع دارد. آزمون شعله نشان داد که زینکبورات تهیه شده به خوبی قابلیت بازدارندگی آتش را برای پلیمر PAN نشان می‌دهد.

### ۴- تقدیر و تشکر

نگارندگان از مرکز آموزش عالی استهبان و دانشگاه صنعتی اصفهان به لحاظ تأمین هزینه‌های این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

### ۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Wang, X. Y., Li, Y., Liao, W. W., Gu, J., & Li, D. (2008). A new intumescent flame-retardant: preparation, surface modification, and its application in polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(8), 1055-1061.
- [2] Hollingbery, L. A., & Hull, T. R. (2010). The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite – A review. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), 2213-2225.
- [3] Hollingbery, L. A., & Hull, T. R. (2012). The fire retardant effects of huntite in natural mixtures with hydromagnesite. *Polymer Degradation and Stability*, 97(4), 504-512.
- [4] Hull, T. R., Witkowski, A., & Hollingbery, L. A. (2011). Fire retardant action of mineral fillers. *Polymer Degradation and Stability*, 96(8), 1462-1469.
- [5] Van der Veen, I., & de Boer, J. (2012). Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88(10), 1119-1153.
- [6] Weil, E. D., & Levchik, S. V. (2015). *Flame retardants for plastics and textiles: Practical applications*. 2nd Ed., Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Munich.

- [7] Shaw, S. D, Blum, A., Weber, R., Kannan, K., Rich, D., Lucas, D., Koshland, C. P., Dobraca, D., Hanson, S., & Birnbaum, L. S. (2010). Halogenated flame retardants: Do the fire safety benefits justify the risks? *Reviews on Environmental Health*, 25(4), 261-305.
- [8] Horrocks, A. R., & Price, D. (2001). *Fire retardant materials*. 1st Ed., Woodhead Publishing, Cambridge, UK.
- [9] Grand, A. F., & Wilkie, C. A. (2000). *Fire retardancy of polymeric materials*. Marcel Dekker, New York.
- [10] de Wit, C. A. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46(5), 583-624.
- [11] Kausar, A., Rafique, I., Anwar, Z., & Muhammad, B. (2016). Recent developments in different types of flame retardants and effect on fire retardancy of epoxy composite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(14), 1512-1535.
- [12] Mansouri, G., & Mansouri M. (2020). Photocatalytic activity investigation of ZnO-TiO<sub>2</sub> stabilized on ZSM-5 zeolite for Methyl Orange degradation. *Journal of Applied Chemistry*, 15(56), 241-256. (in Persian).
- [13] Lasemi, Z., & Sadeghi, B. (2020). BF<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> nanoparticles: efficient and green catalyst for the one-pot synthesis of pyrano[2,3-d]pyrimidine derivatives. *Journal of Applied Chemistry*, 15(55), 149-158. (in Persian).
- [14] Chaibakhsh, N., & Rahimpour, R. (2021). Fabrication of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite and its application in photo-fenton process for the removal of surfactant from aqueous solutions. *Journal of Applied Chemistry*, 16(58), 363-376. (in Persian).
- [15] Kiliç, M. (2009). *Production and Characterization of Boron Based Additives and the Effect of Flame Retardant Additives on PET Based Composites*, Ph.D. Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- [16] Qu, H., Wu, W., Xie, J., & Xu, J. (2009). Zinc hydroxystannate-coated metal hydroxides as flame retardant and smoke suppression for flexible poly vinyl chloride. *Fire and Materials*, 33(4), 201-210.
- [17] Morgan, A. B., & Wilkie, C. A. (2007). *Flame retardant polymer nanocomposites*, Wiley-Interscience, New Jersey.
- [18] Wang, X., Pang, H., Chen, W., Lin, Y., Zong, L., & Ning, G. (2014). Controllable fabrication of zinc borate hierarchical nanostructure on brucite surface for enhanced mechanical properties and flame retardant behaviors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(10), 7223-7235.
- [19] Gao, Y. H., & Liu, Z. H. (2009). Hydrothermal synthesis and standard molar enthalpy of formation of zinc borate of 4ZnO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(9), 2789-2790.
- [20] Feng, C., Zhang, Y., Liang, D., Liu, S., Chi, Z., & Xu, J. (2015). Influence of zinc Borate on the flame retardancy and thermal stability of intumescent flame retardant polypropylene composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 224-232.

- [21] Wang, J., Zhang, A.-Q., & Liu, Z.-H. (2015). Thermodynamic properties of two zinc Borates:  $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  and  $6\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 82, 88-92.
- [22] Shi, X., Yuan, L., Sun, X., Chang, C., & Sun, J. (2008). Controllable synthesis of  $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nano-/microstructures with different morphologies: Influence of hydrothermal reaction parameters and formation mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(10), 3558-3567.
- [23] Shi, X., Li, M., Yang, H., Chen, S., Yuan, L., Zhang, K., & Sun, J. (2007). PEG-300 assisted hydrothermal synthesis of  $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanorods. *Materials Research Bulletin*, 42(9), 1649-1656.
- [24] Shi, X., Xiao, Yuan, L., & Sun, J. (2009). Hydrothermal synthesis and characterization of 2D and 3D  $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nano/microstructures with different morphologies. *Powder Technology*, 189(3), 462-465.
- [25] Gönen, M., Balköse, D., & Ülkü, S. (2011). Supercritical ethanol drying of zinc borates of  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *The Journal of Supercritical Fluids*, 59, 43-52.
- [26] Gürhan, D., Çakal, G.Ö., Eroğlu, İ., & Özkar, S. (2009). Improved synthesis of fine zinc Borate particles using seed crystals. *Journal of Crystal Growth*, 311(6), 1545-1552.
- [27] Shete, A. V., Sawant, S. B., & Pangarkar, V. G. (2004). Kinetics of fluid-solid reaction with an insoluble product: Zinc borate by the reaction of boric acid and zinc oxide. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(5), 526-532.
- [28] Baltacı, B. (2010). *Synthesis and Characterization of Nano Zinc Borate and Its Usage as a Flame Retardant for Polymers*. M.Sc. Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- [29] Genovese, A. & Shanks, R. A. (2007). Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium hydroxide and zinc borate. *Polymer Degradation and Stability*, 92(1), 2-13.
- [30] Samyn, F., Bourbigot, S., Duquesne, S. & Delobel, R. (2007). Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Thermochimica acta*, 456(2), 34-144.
- [31] Pawlowski, K. H., Schartel, B., Fichera, M. A. & Jäger, C. (2010). Flame retardancy mechanisms of bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in combination with zinc borate in bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Thermochimica Acta*, 498(1), 92-99.
- [32] Karrasch, A., Wawrzyn, E., Schartel, B. & Jäger, C. (2010). Solid-state NMR on thermal and fire residues of bisphenol A polycarbonate/silicone acrylate rubber/bisphenol A bis (diphenyl-phosphate)/ (PC/SiR/BDP) and PC/SiR/BDP/zinc borate (PC/SiR/BDP/ZnB)–Part I: PC charring and the impact of BDP and ZnB. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), 2525-2533.
- [33] Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo, W., Fan, Y. & Gang, F. (2008). Synthesis of a new netlike nano zinc borate. *Materials Letters*, 62(14), 2057-2059.
- [34] Altaf, M., Chaudhry, M. A. & Zahid, M. (2003). Study of optical band gap of zinc-borate glasses. *Journal of Research (Science)*, 14(2), 253-259.

---

[35] Marine, W., Patrone, L., Luk'yanchuk, B., & Sentis, M. (2000). Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation. *Applied Surface Science*, 154-155, 345-352.