

SISTEMAS IGNÍFUGOS PARA LA PROTECCIÓN DE MADERAS DE BAJA DENSIDAD

Paula V. Alfieri^{1,2}, Guadalupe Canosa^{1,2}, Carlos A. Giudice^{2*}

¹ CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas),
Calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, Argentina

² UTN (Universidad Tecnológica Nacional), Calle 60 y 124, (1900) La Plata, Argentina
* cagiudice@yahoo.com

Palabras clave: madera, impregnación, pintura intumescente, fuego

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue formular, elaborar y determinar el comportamiento de sistemas protectores, con características ignífugas, aptos para la protección de maderas. Los paneles de ensayo para esta experiencia fueron preparados con *Araucaria angustifolia*; para este sustrato combustible de alta porosidad (elevado coeficiente de absorción de agua) se diseñaron esquemas protectores ignífugos altamente eficientes que incluyeron una impregnación previa basada en silanos de baja y alta hidrofobicidad (metiltrietoxisilano y n-octiltrietoxisilano, respectivamente), polimerizados en los poros de las probetas de madera por el proceso sol-gel en dos niveles de retención, y la aplicación de recubrimientos superficiales con características intumescentes formulados con un ligante polimérico (resina acrílica pura hidroxilada) modificado con n-octodeciltrietoxisilano en dos relaciones másicas con el fin de aunar las características individuales de cada material formador de película. Los resultados indican que algunos sistemas protectores ignífugos presentaron un excelente comportamiento ignífugo en Túnel inclinado (avance de llama y pérdida de masa, ASTM D 3806), en Cabina de Índice de oxígeno, OI (mínima concentración en una mezcla con nitrógeno, que puede mantener la combustión de un material en condiciones de equilibrio como una vela, ASTM D 2863) y en Cámara horizontal-vertical (resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen, método desarrollado en CIDEPINT).

INTRODUCCIÓN

El empleo de la madera en la construcción es muchas veces objetado por su carácter de material combustible frente a la acción del fuego y por su vulnerabilidad en los casos de incendio [1-3]. Sin embargo, esta aseveración no responde a una realidad absoluta sino que debe relacionarse con una serie de factores y situaciones que reducen la gravitación técnica y económica de la combustibilidad que acusan los materiales leñosos [4-7].

Las experiencias e investigaciones efectuadas sobre el poder retardante de productos químicos indican que existe una amplia gama de sustancias que acreditan acción positiva sobre la reducción de pérdida de masa en el tiempo, la demora en la propagación del fuego y la permanencia de la combustión y de la brasa [8-12].

La reducción de la combustibilidad de la madera puede conseguirse por impregnación de la misma y/o bien por la aplicación de recubrimientos especialmente formulados con características ignífugas [13-21].

El objetivo de este trabajo fue diseñar sistemas protectores ignífugos altamente eficientes para la protección de paneles de *Araucaria angustifolia*, los que incluyeron una impregnación previa basada en silanos de baja y alta hidrofobicidad (metiltrietoxisilano y n-octiltrietoxisilano, respectivamente), polimerizados en los poros de las probetas de madera por el proceso sol-gel, y la aplicación de recubrimientos superficiales con características intumescentes formulados con un ligante polimérico (resina acrílica pura hidroxilada)

modificado con n-octodeciltriétoxissilano con el fin de aunar las características individuales de cada material formador de película.

IMPREGNACIÓN

El experimento incluyó: (i) la preparación de las probetas; (ii) la elección de los agentes modificantes; (iii) la selección de las condiciones de impregnación; (iv) el diseño de la forma de secado y curado y finalmente, (v) la determinación de la retención y absorción capilar de agua.

Preparación de las probetas

Se seleccionó la especie *Araucaria angustifolia* debido a que es una madera macroporosa y moderadamente penetrable. Las probetas, libre de defectos, se prepararon con el tamaño adecuado para cada ensayo. Debido a que los grupos hidroxilo de la celulosa presentan baja accesibilidad (reactividad) [22], ésta fue previamente activada con una solución de hidróxido de sodio (pH 8,5) [23].

Elección de los agentes modificantes

Dado que el empleo de monómeros derivados del silicio de bajo peso molecular permitiría una elevada reactividad con los grupos –OH de la celulosa presentes en la pared celular de los poros de la madera, se seleccionaron el metiltriétoxissilano (MTES) y el n-octiltriétoxissilano (OTES) con el fin de obtener impregnantes de diferente hidrofobicidad, Tabla 1. Para la impregnación, los silanos fueron solubilizados en tolueno-etilenglicol en una concentración de 12% v/v.

Tabla 1. Propiedades de los silanos

Nombre químico	Metiltriétoxissilano	n-octiltriétoxissilano	n-octodeciltriétoxissilano
Estructura química	$(\text{CH}_3)\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Abreviación	MTES	OTES	ODTES
Peso molecular	178,3	276,48	416,76
Densidad (25 °C), g.cm ⁻³	0,895	0,880	0,875

Selección de las condiciones de impregnación

Ésta se llevó a cabo bajo condiciones operativas controladas a 45-50 °C en autoclave equipado con bomba de vacío y compresor. Se aplicó un vacío de 500 mm Hg durante 10 minutos. Luego, se incorporó la solución de alcóxidos correspondiente sin disminuir el nivel de vacío. Las condiciones operativas se ajustaron para lograr dos grupos de probetas con diferentes ganancias de peso de los modificadores químicos. Para ello, la presión se aumentó gradualmente desde 1,5 hasta 6,5 kg.cm⁻² para facilitar la penetración; esta etapa duró de 15 a 60 minutos. Posteriormente, se aplicó un ligero vacío (aproximadamente 200 mm de Hg durante 10 minutos) para eliminar el exceso de alcóxidos de la superficie de las probetas.

Secado y curado

Finalizada la impregnación, las probetas fueron extraídas, enjuagadas y expuestas en ambiente de laboratorio (20-25 °C; 60-65% de humedad relativa) durante 2 días para permitir el completo secado (eliminación del solvente orgánico) y la evolución parcial de las

reacciones de hidrólisis y condensación involucradas en el proceso sol-gel (curado) a través del agua absorbida desde el medio ambiente por las fibras de la madera [24-26].

Retención y absorción capilar de agua

Las retenciones se determinaron gravimétricamente y se seleccionaron dos grupos de paneles: uno con 45-50 kg.m⁻³ y el restante con 85-90 kg.m⁻³. Luego, se observó microscópicamente que la penetración fue prácticamente completa en el mayor nivel de retención y parcial en el restante.

Adicionalmente, y con el fin de correlacionar los niveles de retención con la hidrofobicidad de los polisiloxanos formados en los poros, se determinó el coeficiente de absorción capilar de agua, según los lineamientos de la norma ISO 15148.

PINTURAS INTUMESCENTES HÍBRIDAS

Se diseñaron productos intumescentes híbridos en dos envases basados en un material polimérico químicamente modificado con un silano de cadena larga con el fin de aunar las propiedades intrínsecas de cada material:

Material formador de película. Se empleó como referencia una resina acrílica pura hidroxilada. Los ligantes híbridos incluyeron la modificación de la resina acrílica con n-octodeciltrióxosilano (ODTES, Tabla 1). Una de ellas en relación estequiométrica resina/ODTES, 2,5/1,0 p/p y la restante se formuló con una cantidad en exceso de ODTES con respecto a la estequiométrica, 1,0/1,0 p/p.

Pigmentos activos. El agente carbonífero empleado fue el pentaeritritol, el agente esterificante fue un polifosfato de amonio y finalmente el generador de gases seleccionado fue una melamina modificada [27-30].

Otros pigmentos. Como pigmentos ignífugos se emplearon un borato de zinc hidratado (2ZnO.3B₂O₃.7,5H₂O) y alúmina trihidratada (Al₂O₃.3H₂O) [27-30]. El dióxido de titanio (TiO₂), variedad rutilo, se incorporó para mejorar el poder cubriente de la película.

Aditivos. Complementariamente se seleccionó el agente reológico y los agentes tensioactivos dispersantes y estabilizantes.

La identificación de los paneles se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Identificación de los paneles

Impregnante	Retención, kg.m ⁻³	Tratamiento superficial	Identificación
---	---	Acrílica pura	A.1
	---	Acrílica/ODTES (relación 2,5/1,0 p/p)	A.2
	---	Acrílica/ODTES (relación 1,0/1,0 p/p)	A.3
MTES	45-50	Acrílica pura	A.4
	45-50	Acrílica/ODTES (relación 2,5/1,0 p/p)	A.5
	45-50	Acrílica/ODTES (relación 1,0/1,0 p/p)	A.6
	85-90	Acrílica pura	A.7
	85-90	Acrílica/ODTES (relación 2,5/1,0 p/p)	A.8
	85-90	Acrílica/ODTES (relación 1,0/1,0 p/p)	A.9

OTES	45-50	Acrílica pura	A.10
	45-50	Acrílica/ODTES (relación 2,5/1,0 p/p)	A.11
	45-50	Acrílica/ODTES (relación 1,0/1,0 p/p)	A.12
	85-90	Acrílica pura	A.13
	85-90	Acrílica/ODTES (relación 2,5/1,0 p/p)	A.14
	85-90	Acrílica/ODTES (relación 1,0/1,0 p/p)	A.15
Sin impregnante	---	---	Referencia

ENSAYOS PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA FRENTE A LA ACCIÓN DEL FUEGO

Túnel inclinado (“two foot tunnel”)

Se determinó el Avance de llama con la ecuación AL y la Pérdida de masa del panel PC, de acuerdo a la Norma ASTM D 3806. Los ensayos descritos fueron realizados por triplicado y promediados sus resultados.

Índice de oxígeno (cabina OI)

El ensayo fue realizado por triplicado, a una temperatura de 22-25 °C y a una velocidad de flujo de 3,2 cm.s⁻¹, bajo los lineamientos de la Norma ASTM D 2863.

Resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen, RIB (cámara horizontal-vertical)

Para la primera etapa, el panel se expuso durante 20 segundos a la acción de la llama con 10 segundos de reposo: el número de ciclos de comportamiento autoextinguible se definió en 30 como máximo (se le asignó un punto por ciclo); para la segunda etapa, la acción de la llama se extendió a 50 segundos con períodos de descanso de 10 segundos: el número de ciclos de comportamiento autoextinguible se definió en 35 como máximo (se le otorgó dos puntos por ciclo) y finalmente, si el sistema continuó manifestándose como autoextinguible, la llama se mantuvo en forma constante durante 30 minutos como máximo (a cada minuto se le asignaron 5 puntos). Finalmente, se calculó el puntaje total por panel y se realizó el promedio de tres ensayos. La calificación máxima tiene un valor de 250 puntos.

RESULTADOS

Retención de polisiloxanos y absorción capilar de agua

La representación gráfica de la absorción de agua expresada en términos máscicos por unidad de área (W) en función de la raíz cuadrada del tiempo (t) permitió obtener, durante la fase inicial de la absorción, una recta cuya pendiente se denomina usualmente coeficiente de absorción capilar de agua (w); este coeficiente describe la tasa de absorción capilar del material. Los valores de w están incluidos en la Figura 1.

Los resultados indican que para el impregnante basado sólo en MTES (material no hidrofóbico y químicamente reactivo) no se observan cambios importantes en la cinética de la absorción capilar (w) ya que se alteraría muy poco o de manera no significativa la tensión superficial de los poros (se mantendría en alguna medida la afinidad entre las moléculas constituyentes de la pared celular con las del agua líquida). En cuanto al nivel de retención, se observó una leve mejora en w con el valor más elevado; ello se fundamenta en que el poro se recubriría totalmente con el material impregnante reactivo y dificultaría entonces

levemente la absorción capilar. Por otro lado, para el impregnante basado sólo en OTES (material hidrofóbico y químicamente reactivo) se registró una reducción significativa en los valores de w ; ello se debería a la alteración de la tensión superficial del poro (reducida afinidad entre las moléculas constituyentes de la pared celular químicamente modificada con las del agua líquida). La reducción se acentuó con el nivel de retención más elevado, lo cual se fundamentaría en que los poros fueron recubiertos íntegramente con el material impregnante hidrofóbico, impidiendo así la absorción capilar de agua como también generando la expulsión del agua condensada en el interior de los poros que ingresó por permeabilidad en forma de vapor.

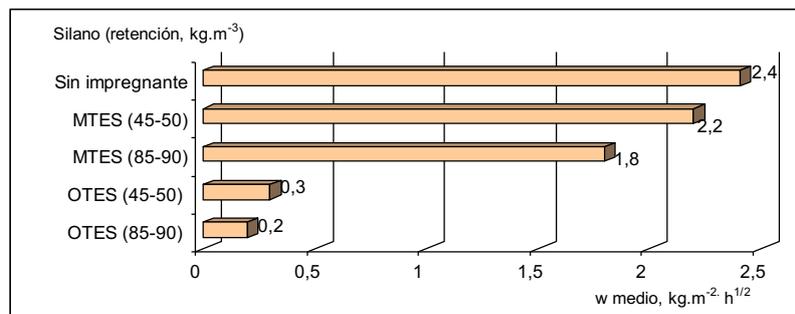


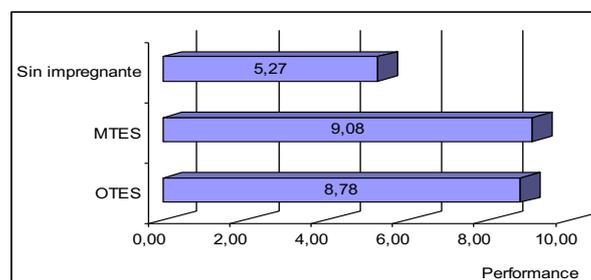
Figura 1. Coeficiente de absorción de agua para las probetas impregnadas

Resistencia frente a la acción del fuego

Con el fin de establecer la eficiencia de cada sistema protector, en una primera etapa para establecer el comportamiento frente al fuego, se establecieron para los diferentes ensayos experimentales valores numéricos que oscilaron desde 0 hasta 10.

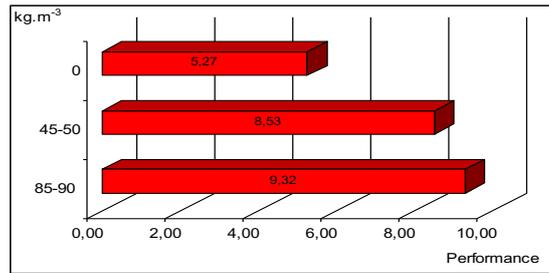
En cuanto a la **impregnación**, el análisis de los resultados indica que ambos impregnantes (MTES y OTES) presentaron comportamientos disímiles (valores medio 9,08 y 8,78, respectivamente) para los dos niveles de retención simultáneamente considerados, Figura 2. Esto se fundamenta en que si bien el MTES posee en su estructura una cadena hidrocarbonada más corta y por ende con menor capacidad para generar el deseable residuo carbonoso, el polisiloxano formado a partir del citado silano posee una estructura con mayor nivel porcentual de silicio que el polisiloxano generado por el OTES y por ende con características de un compuesto más “inorgánico”, es decir de menor combustibilidad.

En lo referente a la influencia ejercida por el nivel de retención, la eficiencia ignífuga para ambos impregnantes fue directamente proporcional al nivel del agente modificante (85-90 kg.m⁻³, 9,32; 45-50 kg.m⁻³, 8,53), Figura 3. Para ambos niveles de retención, se corroboró el mejor comportamiento contra la acción del fuego de MTES con respecto a OTES.



*Los valores graficados corresponden a la escala 0 a 10, en la que este último representa la más alta eficiencia

Figura 2. Comportamiento frente al fuego según el tipo de impregnante



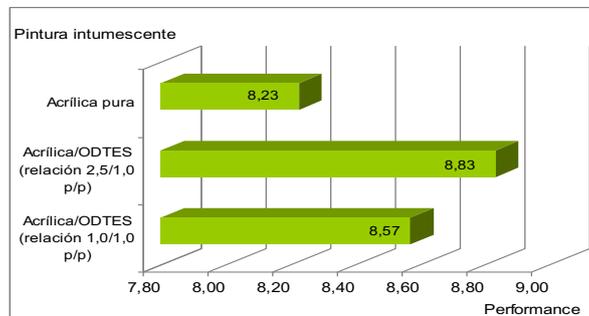
*Los valores graficados corresponden a la escala 0 a 10, en la que este último representa la más alta eficiencia
 Figura 3. Comportamiento frente al fuego según el nivel de retención del impregnante

Finalmente, resulta oportuno mencionar que los impregnantes mejoraron sensiblemente el comportamiento de la madera sin tratamiento ignífugo (5,27). Ello estaría sustentado en la modificación química de la madera producida por la formación de productos de condensación altamente estables durante el proceso sol-gel, del tipo $\equiv\text{Si-O-celulosa}$; las reacciones involucran los grupos silanoles (generados por hidrólisis de los trietóxidos de los silanos) y los hidroxilo de los componentes celulares de la pared de los poros (activados por el tratamiento alcalino previo a la impregnación).

En lo referente a las **pinturas intumescentes híbridas**, se observó que todas las probetas previamente impregnadas presentaron mejor performance frente a la acción del fuego con respecto a aquéllas sin impregnar.

Los ensayos permitieron también establecer una diferencia de comportamiento entre las pinturas intumescentes: la mejor respuesta (performance frente a la acción del fuego) fue alcanzada por la pintura con resina acrílica modificada con ODTES en relación 2,5/1,0, seguida por aquélla basada en la relación 1,0/1,0 y finalmente por la pintura formulada sólo con resina acrílica pura, Figura 4.

La Figura 5 muestra algunas micrografías SEM de las capas intumescidas correspondientes a los paneles A.1, A.2 y A.3.



*Los valores graficados corresponden a la escala 0 a 10, en la que este último representa la más alta eficiencia
 Figura 4. Comportamiento frente al fuego según el tipo de pintura intumescente

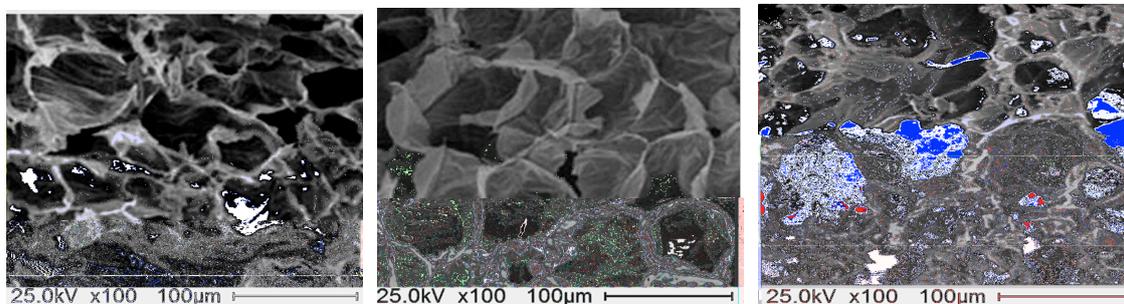
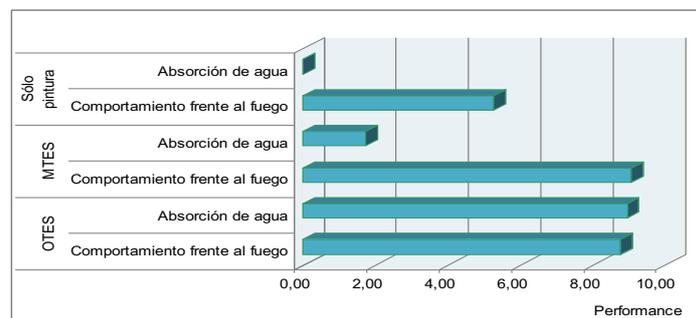


Figura 5. Micrografías SEM de capas intumescidas: izquierda, resina acrílica pura; medio, resina acrílica modificada con ODTES en relación 2,5/1,0 p/p y derecha, resina acrílica modificada con ODTES en relación 1,0/1,0 p/p

Correlacionando las estructuras observadas en los SEM (Figura 5) y la resistencia al fuego (Figura 4) se concluye que la mejor performance lograda con la resina modificada con ODTES en relación estequiométrica se debe a su estructura uniforme y libre de “cracks”, lo cual otorga un aislamiento completo al sustrato. En cuanto al comportamiento de las pinturas basadas en la resina acrílica pura y en las modificadas con ODTES en exceso la presencia de “cracks” en la primera y el elevado tamaño de poro en la segunda actuarían como conductores del calor hacia el sustrato, lo cual disminuiría la capacidad protectora.

En resumen, el mejor sistema resultó ser aquél impregnado con MTES en el nivel más alto de retención y tratado con pintura intumescente basada en la resina acrílica modificada con ODTES en cantidad estequiométrica (valor medio 9,60 frente al 0,02 de la referencia).

Sin embargo, teniendo en cuenta que ODTES presentó una eficiencia ignífuga sólo ligeramente inferior a MTES pero con un w sensiblemente más bajo (Figura 6), sería conveniente seleccionar para ambientes húmedos el sistema que contempla el impregnante ODTES en su máxima retención seguido de la aplicación de una pintura intumescente basada en una resina acrílica modificada con ODTES en relación 2,5/1,0 p/p.



*Los valores graficados corresponden a la escala 0 a 10, en la que este último representa la más alta eficiencia
Figura 6. Performance de los sistemas protectores (impregnación y recubrimiento superficial)*

CONCLUSIONES

Las observaciones de los tratamientos ignífugos, conformados por la impregnación de silanos y la aplicación de cubiertas superficiales, permiten inferir el siguiente mecanismo de acción: (i) cuando la película híbrida superficial se calienta, la primera capa de resina se ablanda y se liberan los gases producidos por descomposición térmica permitiendo la intumescencia de la película; (ii) a continuación, el calor penetra en la capa adyacente más profunda donde los componentes inorgánicos pueden fundir o ablandarse retardando la conducción del calor, mientras que los orgánicos pueden ser degradados en productos más pequeños aportando a la formación del residuo carbonoso (“char”); (iii) el calor sigue penetrando y llega a otra capa más profunda aún, provocando también su degradación y formando productos que se transfieren a la zona de combustión a través del residuo carbonoso: la cinética del proceso parece disminuir a medida que el sistema forma un material carbonoso con alto contenido inorgánico que se acumula en las interfaces durante la combustión, aísla el material subyacente y disminuye la pérdida de masa de los productos de descomposición dándole de esta manera un carácter autoextinguible; (iv) cuando el calor finalmente llega al sustrato impregnado, éste en primera instancia forma un residuo carbonoso por degradación hasta alcanzar la fase conformada por los polisiloxanos los cuales actúan como retardantes debido a la alta estabilidad térmica de su estructura y finalmente, (v) este proceso se repite generando interfaces de material carbonoso hasta que los polisiloxanos reaparecen, dándole a la madera características autoextinguibles.

REFERENCIAS

- [1] Forest Products Laboratory (US). (2010) Wood handbook: wood as an engineering material (72). United States Department of Agriculture Forest Service. Madison, Wisconsin
- [2] Athey, R. And Shaw, P. (1999) “The problem with fire”. European Coating Journal (10) 428-431.

- [3] Koslowsky, R., Przybylak, M. (2004) "Natural polymers, wood and lignocellulosic materials. Fire Retardant Materials", 293-317, Horrocks and Price Editors, CRC Press, UK
- [4] S. Septien, et al. (2014), "Characterization of char and soot from millimetric wood particles pyrolysis in a drop tube reactor between 800 °C and 1400 °C". *Fuel* (121), pp 216–224
- [5] Gildas Nguila Inari, et al. (2007) "Evidence of char formation during wood heat treatment by mild pyrolysis". *Polymer Degradation and Stability* (92-6), pp 997–1002
- [6] Ragland, K.W., Aerts D.J. (1991) "Properties of wood for combustion analysis". *Bioresource Technology* (37, 2), pp 161–168
- [7] Tao Jiang, et al. (2014) "Fire performance of oak wood modified with N-methylol resin and methylolated guanylurea phosphate/boric acid-based fire retardant". *Construction and Building Materials* (72), pp 1–6
- [8] Dobele, G. et al. (2007) "Application of analytical pyrolysis for wood fire protection control". *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (79), pp 47-51
- [9] Lin Zhou, et al. (2011) "Influence of ammonium polyphosphate modified with 3-(methylacryloyl) propyltrimethoxy silane on mechanical and thermal properties of wood flour-polypropylene composites", *Journal of Applied Polymer Science* (122-2), pp 849-855
- [10] Pabeliña, K.G. et al. (2012) "Plasma impregnation of wood with fire retardants". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* (272), pp 365-369
- [11] Carlos A. Giudice, Paula V. Alfieri, Guadalupe Canosa, (2013) Siloxanes synthesized "in situ" by sol-gel process for fire control in wood of *Araucaria angustifolia*. *Fire Safety Journal* (61), pp 348–354
- [12] Dobele, G. et al. (2007) "Application of analytical pyrolysis for wood fire protection control". *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (79), pp 47-51
- [13] Zhu, Y. et al. (2014) "Improvement of Hydrophobicity and Dimensional Stability of Thermally Modified Southern Pine Wood Pretreated with Oleic Acid" *BioResources* (9-2), pp 24-31
- [14] Samyn, P. et al. (2014) "Performance of organic nanoparticle coatings for hydrophobization of hardwood surfaces". *Journal of Coatings Technology and Research* (11-3), pp 461
- [15] Chih-Shen, C. et al. (2011) "Wang Effects of adding organo-clays for acrylic-based intumescent coating on fire-retardancy of painted thin plywood", *Applied Clay Science* (53-4), pp 709–715
- [16] Petric, M. et al. (2007) "Wettability of Waterborne Coatings on Chemically and Thermally Modified Pine". *Wood. J. Coat. Technol. Res.* (4), pp 203.
- [17] Gang Bai, et al. (2014) "Synergistic effect of intumescent flame retardant and expandable graphite on mechanical and flame-retardant properties of wood flour-polypropylene composites". *Construction and Building Materials* (50), pp 148–153
- [18] Lang, Q. et al. (2014) "Characterization of chemical wood modification with melamine-urea-formaldehyde prepolymer on fast-growing wood". *Wood and Fiber Science* (46-3)
- [19] Karel G. et al. (2012) "Plasma impregnation of wood with fire retardants" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* (272), pp 365–369
- [20] Hakan K. et al. (2008) "Impacts of impregnation with Imersol-Aqua on the compression strength of some solid wood material". *Construction and Building Materials* (22-7), pp 1402–1408
- [21] Baysal, E. et al. (2007) "Fire resistance of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) treated with borates and natural extractives" *Bioresource Technology* (98-5), pp 1101–1105
- [22] Meng, X.; et al (2014) "Recent advances in understanding the role of cellulose accessibility in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates". *Current Opinion in Biotechnology* (27-150)
- [23] Kenji Kamide (2005) "Cellulose in Aqueous Sodium Hydroxide". *Cellulose and Cellulose Derivatives Molecular Characterization and its Applications*, pp 445–548
- [24] Yanjun Xie, et al. (2010) "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites". *A review Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (41-7), pp 806–819
- [25] Christodoulou, C. et al. (2013) "Long-term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane". *Construction and Building Materials* (48), pp 708–716
- [26] MacMullen, J. et al. (2013) "Masonry remediation and protection by aqueous silane/siloxane macroemulsions incorporating colloidal titanium dioxide and zinc oxide nanoparticulates: Mechanisms, performance and benefits". *Construction and Building Materials* (49), pp 93–100
- [27] Hongfei Li, et al. (2014) "Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants". *Progress in Organic Coatings*
- [28] Shuyu Liang, et al. (2013) "Recent developments in flame retardant polymeric coatings". *Progress in Organic Coatings* (76-11), pp 1642–1665
- [29] Guadalupe Canosa, Paula V. Alfieri and Carlos A. Giudice (2011) "Hybrid Intumescent Coatings for Wood Protection against Fire Action". *Ind. Eng. Chem. Res.* (50-21), pp 11897–11905
- [30] Aravind Dasari, et al. (2013) "Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials". *Progress in Polymer Science* (38-9), pp 1357–1387