

مروری بر روش‌ها و مواد مورد استفاده جهت اصلاح سطحی منسوجات به منظور ایجاد خاصیت تأخیر در شعله‌وری با تأکید بر الیاف سلولزی

معصومه پارسامنش^۱، شهلا شکرریز^{۲*}

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۴۳۱۱.

۲- استادیار، پژوهشکده پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۴۳۱۱.

چکیده

همان‌طور که به‌طور واضح در مراجع علمی متعدد آمده‌است، تاریخچه تأخیر در شعله‌وری پنبه بسیار قدیمی است؛ این امر به‌راحتی به خصوصیات شیمیایی و فیزیکی این لیف قابل‌توجه برمی‌گردد که باعث شده تا در قرن بیستم از جمله پرمصرف‌ترین منسوجات باشد. از سوی دیگر الیاف پنبه به دلیل ساختار خاص خود، فوق‌العاده آتش‌گیر بوده و شدیداً شعله‌ور می‌شوند. از این رو، یکی از مسائل چالش برانگیز در مورد این الیاف کاهش اشتعال‌پذیری آن‌هاست. بدین منظور، در مقالات و مطالعات مختلف از مواد و روش‌های مختلفی استفاده شده‌است. بنابراین، کار حاضر با هدف مرور مهم‌ترین مواد مورد استفاده جهت ایجاد تأخیر در شعله‌وری پنبه و سازوکار عملکرد این مواد انجام شده‌است. در مقاله پیش رو، تلاش شده‌است پس از بررسی ساختار پنبه، به مرور و دسته‌بندی مواد مختلفی که تاکنون جهت ایجاد تأخیر در شعله‌وری پنبه مورد استفاده قرار گرفته‌اند، و روش‌های ایجاد تأخیر در شعله‌وری پرداخته شود.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۱۸

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۰۱/۳۰

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1400.11.4.3.7

واژه‌های کلیدی:

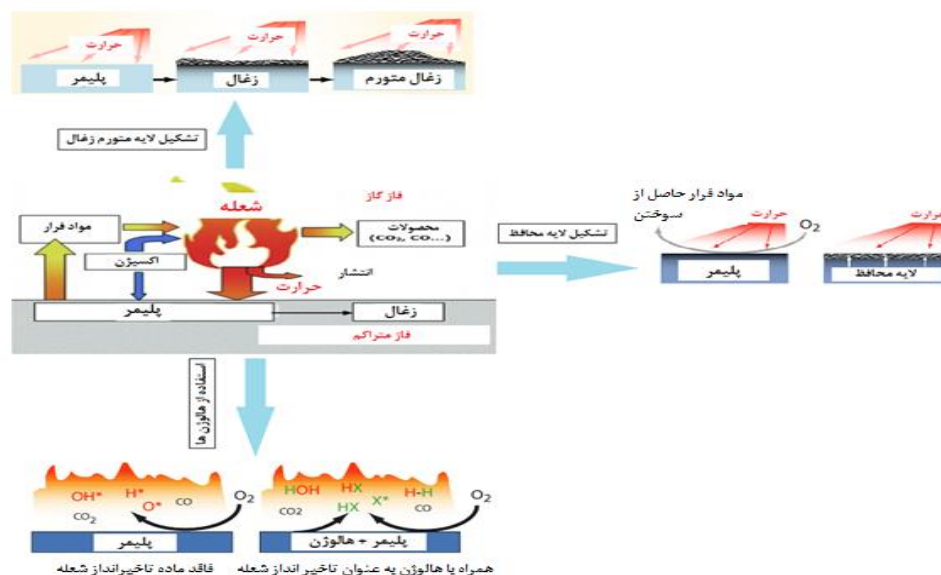
تأخیر در شعله‌وری

پنبه

سل-ژل

لایه به لایه

سوختن



*Corresponding author: shahlashekarriz@aut.ac.ir

A Review of Methods and Materials Used for Surface Modification of Textiles in Order to Create a Flame Retardant Property with Emphasis on Cellulosic Fibers

Massumeh Parsamanesh^{1,2}, Shahla Shekarriz²

1- Department of Polymer Engineering and Color Technology, University of Amirkabir, P. O. Box: 1591634311, Tehran, Iran.

2- Department of Color and Polymer Research Center, University of Amirkabir, P. O. Box: 1591634311, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 21-11-2021

Accepted: 07-02-2022

Available online: 19-04-2022

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR:

Keywords:

Flame Retardancy

Cotton

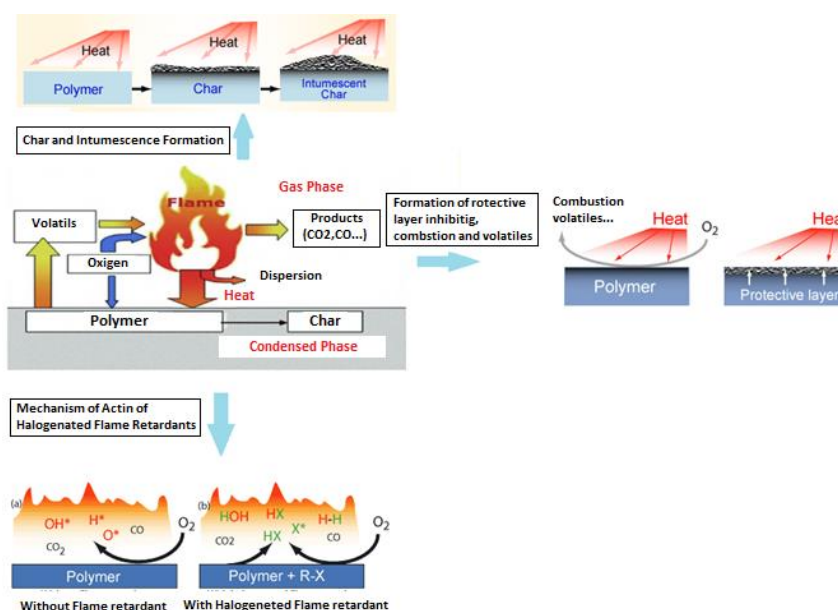
Sol-Gel

Layer By Layer

Combustion

ABSTRACT

As reported in various scientific literature, the history of cotton flame retardancy is ancient: this is easily attributable to this fiber's chemical and physical properties that made it predominant during the 20th century. On the other hand, cotton fibers are highly flammable and ignite intensely due to their particular structure. Hence, one of the most challenging issues with these fibers is their reduced flammability. For this purpose, different materials and methods have been used in various articles and studies. Therefore, the present work has been done to review the essential materials used in the flame retardancy of cotton and their mechanism of action. After examining the structure, a review on classification of the various materials and applying methods for flame retardancy of cotton were undertaken.



*Corresponding author: shahlashekarriz@aut.ac.ir



۱- مقدمه

در مقابل، منسوجات سطح بسیار نامنظمی را نشان می‌دهند. گذشته از برخی مواد مصنوعی، که با ترکیب مواد افزودنی خاص در بخش پلیمری قبل از رسیدن، می‌توانند در برابر شعله مقاوم شوند، تأخیر در شعله‌وری اغلب با استفاده از روش‌های مهندسی سطح فراهم می‌شود. به‌طور خاص، الیاف و پارچه‌ها را می‌توان با محلول‌ها یا سوسپانسیون‌ها (احتمالاً پایه آب، برای جلوگیری از استفاده از حلال‌های آلی سمی و یا از نظر زیست‌محیطی ناسالم) که حاوی مواد تأخیر انداز شعله هستند، اصلاح کرد. بدین منظور می‌توان از خطوط آغشته‌سازی/ رمل‌کشی صنعتی موجود استفاده کرد. سپس، به‌طور خاص پوشاندن بسترهای پارچه‌ای با یک یا چندلایه مقاوم در برابر شعله (که می‌تواند پیوسته باشد یا نباشد) از طرفی که در معرض شعله یا منبع تابش گرما قرار می‌گیرد یا هر دو طرف، قابل‌استفاده است. بهینه‌سازی این لایه‌ها بهترین عملکرد را در برابر آتش ارائه می‌دهد [۷، ۸].

نکته قابل توجه این است که تمام این روش‌های سطحی از مزیت حضور مواد تأخیرانداز شعله سطح مواد برای محافظت استفاده می‌کنند. در حقیقت، سطح، اولین بخشی است که با شعله یا شار حرارتی تابشی تعامل برقرار می‌کند و بنابراین، به‌جای توده باید به‌خوبی محافظت شود. علاوه بر این، طراحی هر نوع ماده تأخیرانداز شعله برای منسوجات باید شرایط زیر را داشته باشد:

گرم‌زایی و واکنش‌های رخ داده در طول تعامل منسوج دارای مقاومت در برابر شعله با شعله یا منبع گرما باید کمتر از حد لازم برای حفظ فرآیند احتراق باشد.

با توجه به سازوکار اتفاق افتاده در فاز متراکم، پیرولیز پارچه مقاوم در برابر شعله باید تشکیل زغال را تسریع کرده و تولید مواد فرار قابل‌احتراق را محدود کند. این برای ادامه احتراق نامطلوب است. علاوه بر این، ممکن است از اثر تورم^۲ تأمین‌شده توسط اصلاح با مواد تأخیر انداز شعله بر اساس ساختار شیمیایی و ترکیب افزودنی FR بهره‌برداری شود.

حرارتی که دوباره به سمت منسوج هدایت می‌شود باید تا حد امکان محدود شود: از این طریق می‌توان واکنش‌های پیرولیز را محدود کرد که به‌نوبه خود، ممکن است به نفع شکل‌گیری مواد فرار قابل‌احتراق باشد. اصلاح با FR نباید دوام، نرمی زبردست، رنگ‌پذیری، زیبایی‌شناسی و حتی ظاهر خارجی پارچه را تحت تأثیر قرار دهد [۹].

در این مطالعه، ابتدا ساختار پنبه مورد بررسی قرار گرفته است و در ادامه مواد مختلف مورد استفاده جهت ایجاد خاصیت تأخیر در شعله‌وری دسته‌بندی شده و تلاش شده‌است که روش‌های ایجاد تأخیر در شعله‌وری مرور گردد.

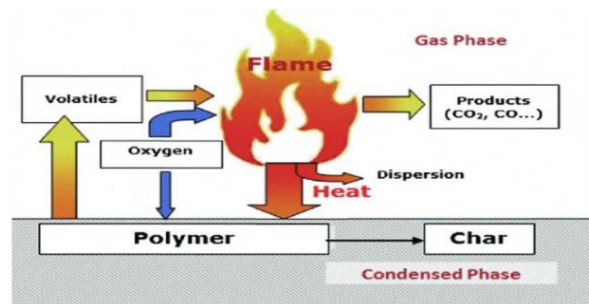
به‌طور کلی، اشتعال‌پذیری زیاد الیاف و پارچه‌ها کاربرد آن‌ها را در بخش‌هایی که ضدحریق بودن الزامی است به‌طور قابل‌توجهی محدود می‌کند. در واقع، اگر منسوجات به‌درستی اصلاح نشوند، هنگام قرار گرفتن در معرض شعله یا شار حرارتی تابشی بسیار راحت می‌سوزند. تولید دود متعاقباً به دلیل سمیت می‌تواند باعث بروز مشکلات جدی شود.

به‌منظور غلبه بر این مسئله، در اوایل دهه ۱۹۵۰ میلادی مواد تأخیرانداز شعله^۱ (FR) یعنی موادی که قادر به مهار یا حداقل آهسته‌تر کردن انتشار شعله هستند، پیشنهاد شدند. امروزه، برخی از این محصولات با توجه به سازوکارهای خاص شیمیایی و یا فیزیکی که هنگام فعال شدن FR وجود دارند، محصولات تجاری در دسترس و دارای اثربخشی بالایی هستند [۱، ۲].

به‌طور کلی، احتراق شعله‌ور یک واکنش اکسیدشدن "ساده" است که در فاز گاز با حضور اکسیژن (یا هوا) که توسط جو اطراف ماده سوزاننده تأمین می‌شود، رخ می‌دهد. مواد تخریب‌کننده باعث تولید گونه‌های قابل‌احتراق گازی می‌شوند که با اکسیژن هوا مخلوط می‌شوند، از این رو یک فرآیند احتراق را آغاز می‌کنند که به دلیل گرمای شعله خود پایدار است (شکل ۱).

ترکیب شیمیایی و ساختار FRs نقش مهمی در تعیین نحوه عملکرد FRs در فاز تغلیظ شده یا گاز دارد. علاوه بر این، تأخیر در شعله کلی به‌شدت با ساختار و ریخت سیستم مقاوم در برابر شعله و همچنین با رفتار حرارتی و آتش‌سوزی آن مرتبط است [۱، ۳، ۴].

برای یک عملکرد مؤثر در برابر شعله، همه FRها باید در ساختار شیمیایی خود عناصر خاصی داشته باشند (مانند هالوژن‌ها، بور، نیتروژن، فسفر و سیلیکون، به‌تنهایی یا ترکیبی از آن‌ها)، به‌گونه‌ای که اثرات هم‌افزایی می‌تواند مورد بهره‌برداری قرار گیرد. برای توده پلیمرها، FR با استفاده از روش‌های مختلف می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد: به‌ویژه، ترکیب در مذاب پلیمر اغلب مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد [۶].



شکل ۱: یک چرخه احتراق خودپایدار برای یک پلیمر [۵]

Figure 1: A self-sustaining combustion cycle for a polymer [5].

² Intumescent

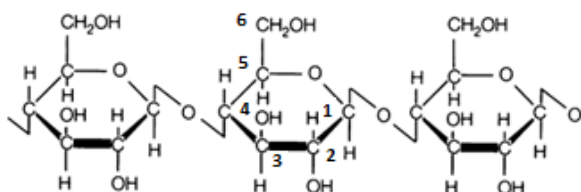
¹ Flame Retardant

۲- پنبه

دیواره سلولی اولیه لیاف پنبه حاوی کمتر از ۳۰ درصد سلولز، پلیمرهای غیرسلولزی، قندهای خنثی، اسید اوریک و پروتئین‌های مختلف است. در اینجا سلولز دارای وزن مولکولی کمتر و درجه پلیمریزاسیون (DP^1) بین ۲۰۰۰ تا ۶۰۰۰ است. دیواره ثانویه لیاف پنبه تقریباً ۱۰۰ درصد سلولز با DP بالاتر (حدود ۱۴۰۰۰) است. خصوصیات سلولزی با وزن مولکولی بالا در پنبه بالغ در لیاف ۸ روزه مشاهده شده است. در بین اجزای غیر سلولی موجود در لیاف پنبه، واکس‌ها (یعنی مشتقات کارنوبا متشکل از استرهای آلیفاتیک (۴۰ درصد وزنی)، دی استرهای ۴-هیدروکسی سینامینیک اسید (۲۱.۰ درصد وزنی)، هیدروکسی کربوکسیلیک اسیدها (۱۳.۰ درصد وزنی) و الکل‌های اسید چرب (۱۲ درصد وزنی) و پکتین‌ها (پلی اسید 4-b-1 پلی گالورتورونیک)، رامنوز، آرابینوز، گالاکتوز، 2-O-methylfucose، 2-O-methylxylose و آپپوس) درجه اول مسئول آب‌گریزی یا تر شونده‌گی کم پنبه خام هستند. الکل‌ها و اسیدهای چرب بالاتر، هیدروکربن‌ها، آلدهیدها، گلیسیریدها، استرول‌ها، ترکیبات آسپیل، رزین‌ها، کیوتین و ساب‌رین در بخش موم کوتیکول در مقادیر مختلف یافت می‌شوند. اگرچه پروتئین‌ها در درجه اول لومن قرار دارند، مقادیر کمی از پروتئین‌های غنی از هیدروکسی پرولین در سطح لیف وجود دارد. در بین مواد معدنی، وجود فسفر به صورت ترکیبات آلی و معدنی از اهمیت زیادی برای فرآیند لکه‌شویی بکار رفته در آماده‌سازی لیاف برای رنگ‌رزی برخوردار است. این ترکیبات فسفر در آب داغ قابل حل هستند، اما در حضور فلزات قلیایی خاکی نامحلول می‌شوند [۱۰].

۲-۲- شیمی سلولز پنبه

سلولز پنبه بسیار بلوری و جهت‌دار است. سلولز، $(C_6H_{10}O_5)_n$ ، یک ترکیب آلی متشکل از یک زنجیره خطی است که از چند صد تا بیش از ده هزار اتصال بتا (۴→۱) واحد D-گلوکز یا به عبارت ساده‌تر، از واحدهای مکرر مونومر گلوکز ساخته شده است (شکل ۳). سلولز حاصل از گیاهان معمولاً به شکل بلوری بتا و با ساختار مولکولی طویل و سخت است [۱۱]. اثرات استریک از چرخش آزاد پیوند انیدروگلوکوپیرانوز C-O-C جلوگیری می‌کند.



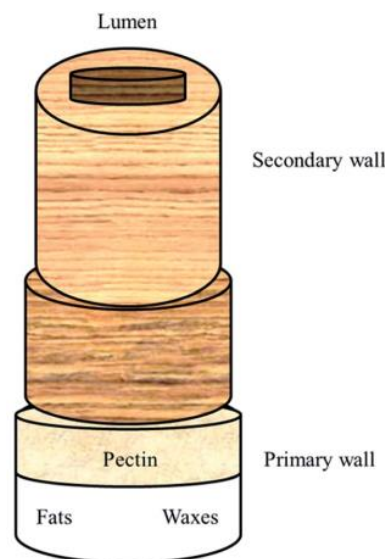
شکل ۳: ساختار شیمیایی سلولز [۱۲].

Figure 3: Chemical structure of cellulose [12].

الیاف پنبه خالص‌ترین شکل سلولز، و فراوان‌ترین پلیمر موجود در طبیعت هستند: تقریباً ۹۰ درصد لیاف پنبه از سلولز تشکیل شده‌اند. اگرچه همه گیاهان بر پایه سلولز هستند، محتوای سلولز در آن‌ها ممکن است در حدود ۷۵ درصد برای کتان، جوت، رامی و کنف (ساقه گیاهان)، تا ۴۰-۵۰ درصد برای چوب مخروطی و برگ‌ریز، و حتی مقدار کم‌تری برای گونه‌ها یا قطعات دیگر گیاهان باشد [۱۰]. سلولز موجود در لیاف پنبه نیز دارای بیشترین وزن مولکولی در بین تمام لیاف گیاهی بوده و بالاترین مرتبه ساختاری را نشان می‌دهد: به همین دلیل، پنبه به عنوان یک لیف و زیست‌توده برتر در نظر گرفته می‌شود. تأثیر اقتصادی پنبه در بازار جهانی با سهم بیشتر آن (بیش از ۵۰ درصد) در بین لیاف استفاده شده برای پوشاک و کالاهای نساجی نشان داده شده است. هم ارزش بازار و هم کیفیت محصولات پنبه با کیفیت لیف ارتباط مستقیم دارند [۱۲].

۲-۱- ساختار شیمیایی پنبه

الیاف پنبه عمدتاً از آلفا-سلولز تشکیل شده‌اند (۸۸-۹۶/۵) [۱۰]؛ مواد تشکیل‌دهنده دیگر، معمولاً "غیرسلولزی" نامیده می‌شوند، شامل پروتئین (۱-۱/۹)، موم (۱/۲-۱/۴)، پکتین (۱/۲-۱/۴)، مواد معدنی (۱/۶-۱/۷)، و سایر مواد (۸-۱/۵) که در لایه‌های بیرونی (کوتیکول و دیواره سلولی اولیه) یا در داخل لومن لیاف قرار دارند. برعکس، دیواره سلولی ثانویه کاملاً سلولزی است (شکل ۲). ترکیبات شیمیایی خاص لیاف پنبه با توجه به انواع آن، محیط‌های رشد (خاک، آب، رطوبت، دما، آفت و غیره) و رشد آن‌ها تغییر می‌یابد [۱۲].



شکل ۲: ساختار لیف پنبه [۱۲].

Figure 2: Cotton fibre structure [12].

¹ Degree of polymerization

واکنش از دست دادن آب در حضور کاتالیزورهای اسیدی روی می‌دهد درحالی‌که واکنش‌های تخریب پلیمری در محیط قلیایی رخ می‌دهند. هنگامی که یک پلیمر گرم می‌شود، ممکن است چندین مرحله تجزیه حرارتی در دماهای مختلف انجام شود، بنابراین در اشتعال پذیری نهایی آن تأثیر می‌گذارد. حرارت دهی با سرعت کم باعث از دست دادن آب می‌شود و تشکیل زغال (ساختار چندلایه‌ای کربنی) را افزایش می‌دهد [۱۵]. نرخ حرارت‌دهی بالاتر باعث تخریب پلیمری با تخریب سریع در اثر شکل‌گیری لووگلوکوزان و تشکیل محصولات قابل‌احتراق گازی می‌شود. از دست دادن آب بیشتر همچنین باعث کاهش بازده لووگلوکوزان و متعاقباً باعث کاهش گونه‌های فرار می‌شود [۱۴].

به یک روش ساده، می‌توان خلاصه تجزیه حرارتی سلولز پنبه در هوا را به شرح زیر بیان کرد:

- حرارت‌دهی تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد رطوبت را بدون تأثیر در استحکام از بین می‌برد.
- حرارت‌دهی بیش از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد باعث کاهش چشمگیر گرانبوی محلول، وزن مولکولی و استحکام کششی می‌شود.
- بین ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، فرآورده‌های فرار و پیرولیز مایع، به‌طور عمده 1, 6-anhydro-b-D-glucopyranose (لووگلوکوزان) تولید می‌کند.
- در ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، فقط زغال باقی می‌ماند.
- از بین کل محصولات پیرولیتیک، ۲۰ درصد متعلق به فاز گازی (CO، CO₂، CH₄)، ۶۵ درصد به فاز مایع (از این میزان ۸۰ درصد از مشتقات لووگلوکوزان و فوران است) و ۱۵ درصد زغال جامد را تشکیل می‌دهند. نرخ حرارت‌دهی می‌تواند بر میزان شکل‌گیری زغال تأثیر بگذارد؛ در حقیقت، با حرارت‌دهی کمتر، مقدار زغال باقی‌مانده از سلولز بیشتر است [۱۲].

۳- اشتعال پذیری پنبه

ماده اشتعال‌پذیر چیست؟ اگر ماده‌ای بر اساس تعریف ASTM E176 (1981) مستعد احتراق آسان و شعله‌وری سریع آتش باشد، آن ماده اشتعال‌پذیر است [۱۶]. این تعریف در استاندارد ISO 13943 (2008) نیز گنجانده شده است [۱۷].

هنگامی که یک پلیمر گرم می‌شود، چندین مرحله تجزیه حرارتی ممکن است در دماهای مختلف انتقال انجام شود، بنابراین، همان‌طور که قبلاً برای پنبه توضیح داده شده است، در اشتعال‌پذیری نهایی آن تأثیر می‌گذارد. جدول ۱ مقایسه برخی از خواص حرارتی پنبه با الیاف رایج در دسترس را از نظر دمای تخریب یا پیرولیز (Td) یا (Tp)^۱ و دمای احتراق شعله‌ور^۲ (TC) و همچنین آنتالپی احتراق^۳ (ΔHC) را

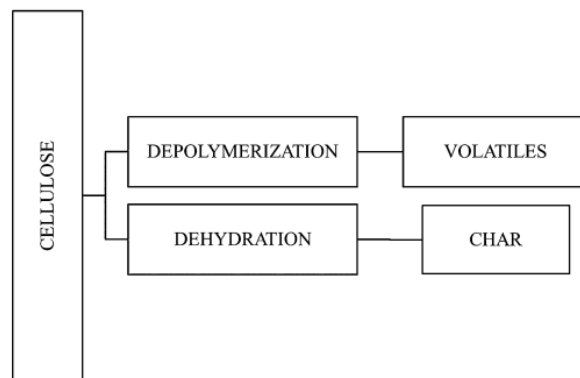
هر انیدروگلوکز شامل سه گروه هیدروکسیل، یک گروه اولیه بر روی (6) C و دو مورد ثانویه در (2) C و (3) C است. گروه‌های هیدروکسیل فراوان و صورت‌بندی زنجیره اجازه می‌دهد پیوند هیدروژن بین مولکولی و درون مولکولی گسترده سختی ساختار سلولز را افزایش دهد. واکنش‌های شیمیایی و اثرات گرمایشی روی سلولز پنبه بستگی به ساختار فوق مولکولی و همچنین فعالیت گروه‌های هیدروکسیل (2) C، (3) C و (6) C دارد [۱۲].

گرما یا واکنش در مناطق بی‌نظم و سطوح حوزة‌های بلوری قابل دسترسی آغاز می‌شود. واکنش شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل سلولز مشابه گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک است، یعنی برای (6) C اولیه نسبت به ثانویه روی (2) C و (3) C بیشتر است. اتری شدن و استری شدن دو واکنش اصلی هستند که ممکن است اتفاق بیفتد: به‌طور خاص، واکنش‌های استریفیکاسیون (مثلاً نیتریده شدن، استیله شدن، فسفره شدن و سولفات شدن)، معمولاً در شرایط اسیدی انجام می‌شوند، درحالی‌که اتری شدن در یک محیط قلیایی رخ می‌دهد. در بین واکنش‌های استری شدن، پس از اصلاح الیاف که به‌عنوان فرآیندهای تکمیل شناخته می‌شوند که قادر به ارائه ویژگی‌های برتر به الیاف پنبه هستند، به‌طور خاص، اصلاحات تأخیر در شعله‌وری (اغلب واکنش‌های فسفره شدن) با بهره‌برداری از این مسیر انجام می‌شوند [۱۳].

سلولز به‌آسانی توسط عوامل اکسیدکننده‌ای مانند هیپوکلریت‌ها، کلرها، کلریک‌ها، و اسیدهای پرکلریک، پراکسیدها، دی کرومات‌ها، پرمنگانات، اسیدهای پریدیک و تتروکسیدهای نیتروژن مورد حمله قرار می‌گیرد [۱۰].

۲-۳- پایداری حرارتی سلولز پنبه

به‌طور کلی، گرم کردن باعث از دست دادن آب و تجزیه (به‌طور خاص، تخریب پلیمری) سلولز می‌شود [۱۴] (شکل ۴). این واکنش‌ها تحت تأثیر حضور ناخالصی‌ها و همچنین دما و نرخ حرارت‌دهی اند.



شکل ۴: طرح تخریب حرارتی سلولز پنبه هنگام گرم شدن [۱۲].

Figure 4: Scheme of cotton cellulose thermal degradation upon heating [12].

¹ Degradation Temperature

۳-۱- اکسیدشدن حرارتی و احتراق پنبه

قبل از اینکه یک پلیمر در اثر احتراق شعله‌ور شود، ابتدا باید تجزیه شده و مواد فرار قابل اشتعال آزاد کند. با مراجعه به سلولز، تجزیه آن به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. در حالی که سازوکارهای دقیق تر دیگر در متون علمی گزارش شده است، فرآیندهای اصلی ارائه شده با اولین توصیف شفیع‌زاده^۶ و برادبری^۷، که پیشنهاد تشکیل یک‌گونه سلولز فعال شده (سلولز*)^۱ حین مراحل اولیه تخریب را دادند، توافق دارد. این‌گونه فعال شده بسته به رژیم دمایی، همان‌طور که در مرحله اول طرح واکنش ارائه شده است (شکل ۵)، واکنش‌های بیشتری را متحمل می‌شود [۲۱].

در حالی که وجود این‌گونه سلولز* بحث‌برانگیز است، شواهد تجربی یک رادیکال آزاد برای گونه‌های سلولز* توسط پرایس^۷ و همکارانش ارزیابی گردید [۲۲].

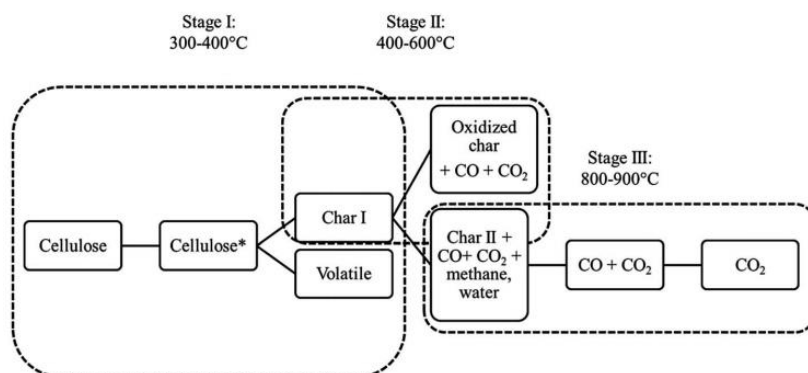
نشان می‌دهد. معمولاً هرچه TC (و معمولاً Td) کمتر باشد، لیف قابل اشتعال تر است. این تعمیم برای الیاف سلولزی طبیعی مانند پنبه، ویسکوز و کتان و همچنین برخی از الیاف مصنوعی مانند آکرلیک است. علاوه بر این، در جدول ۱ مقادیر شاخص محدودکننده اکسیژن^۴ LOI، که نشان‌دهنده حداقل غلظت حجمی اکسیژن است، به‌عنوان درصدی که احتراق پلیمر را پشتیبانی می‌کند، آورده شده است [۱۸]. LOI برای مدت طولانی توسط محققان صنعتی و دانشگاهی یک شاخص اشتعال‌پذیری خوب در نظر گرفته شده است، اگرچه جای سؤال دارد که نتایج جمع‌آوری شده با نتایج هر آزمایش دیگر و به‌ویژه با نتایج یک آتش‌سوزی واقعی ارتباط دارد. در واقع، این عقیده رایج است که LOI تنها می‌تواند یک ابزار مفید برای تعریف احتراق شمع مانند در نظر گرفته شود و برای امنیت آتش واقعی در دنیای واقعی فایده‌ای ندارد [۱۹].

با این حال، به‌طور کلی، الیافی مانند پنبه که دارای $LOI \geq 21$ درصد (مقدار استاندارد اکسیژن موجود در هوا) هستند بسیار اشتعال‌پذیرند؛ وقتی LOI در محدوده ۲۱ و ۲۵ درصد (پشم، پلی آمید و پلی استر) باشد، اشتعال‌پذیری کم است و LOI فراتر از ۲۵ درصد (مداکرلیک، متا و پارا آرامید) نشان‌دهنده اشتعال‌پذیری محدود است، به‌طوری‌که آن‌ها شروع به عبور از آزمون‌های استاندارد ملی و بین‌المللی اتخاذ شده برای پارچه‌های مقاوم در برابر شعله می‌کنند [۱۲].

جدول ۱: دماهای قابل توجه پنبه در مقابل سایر الیاف [۲۰].

Table 1: Significant temperatures of cotton versus other fibers [20].

LOI [%]	ΔH_c {kJ g ⁻¹ }	Tc [°C]	Td [°C]	لیف
۲۵	۲۷	۶۰۰	۲۴۵	پشم
۱۸.۴	۱۹	۳۵۰	۳۵۰	پنبه
۲۰-۲۱/۵	۳۹	۴۵۰	۴۲۱	پلی آمید ۶
۲۰-۲۱	۲۴	۴۸۰	۴۴۷-۴۲۰	پلی استر
۲۹-۳۰	-	۶۹۰	۲۷۳	مداکرلیک
۲۹-۳۰	۳۰	>۵۰۰	۴۱۰	متا-آرامید (مثال: NOMEX®)
۲۹	-	>۵۵۰	>۵۹۰	پارا-آرامید (مثال: Kevlar®)



شکل ۵: تخریب حرارتی سلولز [۱۲].

Figure 5: Cellulose thermal degradation [12].

حرارتی پایدار (زغال) بیانگر امیدوارکننده‌ترین راه است که از طریق آن می‌توان آن را ضدآتش کرد. در واقع، با ارزش‌ترین FR های تجاری در دسترس (نمک‌های آمونیم، Pyrovatex®، Proban®) در فاز متراکم به تشکیل زغال کمک می‌کنند: به نظر می‌رسد این رویکرد تنها برای پلیمرهایی است که مانند پلی الفین‌ها ذاتاً تشکیل‌دهنده زغال نیستند [۱۲].

۴- مواد تاخیرانداز شعله

درک مفهوم "تاخیرانداز شعله" برای دادن برچسب به موادی که باعث تأخیر یا خاموش شدن شعله در شرایط آزمایش در آزمایشگاه استاندارد می‌شوند بسیار مهم است. تعریف پیشنهادشده توسط زیرمجموعه اصطلاحات^۱ ASTM مربوطه برای مواد تاخیرانداز شعله بدین قرار است: "ماده‌ای شیمیایی است که با افزودن به مواد قابل احتراق، احتراق مواد حاصل را هنگام قرار گرفتن در معرض شعله به تأخیر می‌اندازد و پخش شعله را کاهش می‌دهد" [۲۳].

همان‌طور که قبلاً بیان شد، تاخیراندازهای شعله به‌عنوان مواد شیمیایی که از طریق اصلاح واکنش‌های پیرولیز یا اکسیدشدن دخیل در فرآیند احتراق، مانع احتراق شده و یا حتی روند احتراق را سرکوب و یا کند می‌کنند. برخی از تاخیراندازهای شعله، بسته به نوع ماهیت آن‌ها از طریق سازوکارهای شیمیایی و برخی از آن‌ها به‌صورت فیزیکی عمل می‌کنند. سازوکارهای آن‌ها ممکن است در فاز متراکم یا در برخی موارد در فاز گاز، به‌ویژه هنگامی که رادیکال‌ها به دام می‌افتند یا گازهای قابل احتراق با اعمال آن‌ها رقیق می‌شوند، عمل کند [۲۳].

همان‌طور که قبلاً ذکر شد، روند احتراق شامل چندین مرحله است. مواد افزودنی مقاوم در برابر شعله می‌توانند در طی یک مرحله یا مراحل خاص با این فرآیند تداخل کنند، به‌عنوان مثال در هنگام گرم شدن، تجزیه یا پیرولیز، احتراق و انتشار شعله [۲۳].

۴-۱- نحوه عملکرد مواد تاخیرانداز شعله

۴-۱-۱- عملکرد فیزیکی

عملکرد فیزیکی تاخیراندازهای شعله به شرح زیر است:

- از طریق سرد کردن: آن‌ها فرآیند پیرولیز را از طریق تجزیه گرماگیر برخی افزودنی‌ها اصلاح می‌کنند. این امر باعث کاهش دما و خنک شدن بستر یا محیط واکنش در دمای کمتر از حد لازم برای پایداری روند سوختن می‌شود. تری آلومینای هیدراته^۲ در دمای حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد یا هیدروکسید منیزیم^۳ در حدود ۳۰۰ درجه

در دماهای پایین، اکسیژن نقش مهمی در تخریب سلولز بازی می‌کند، زیرا نشان داده شده است که پیرولیز در جو اکسیدکننده سریع‌تر از شرایط بی‌اثر است. با این وجود، در دماهای بالاتر، محصولات تخریب کمی تحت تأثیر جو انتخابی قرار دارند [۲۱]. اکسیژن، تشکیل مواد فرار را همانند واکنش‌های تشکیل زغال (که بعضاً زغال شدن نامیده می‌شود) کاتالیز می‌کند [۲۱].

این سازوکار اخیراً وابستگی نرخ حرارت‌دهی را در نرخ‌های حرارت‌دهی بسیار بالا نشان داده است (۱۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه) [۱۴]. به‌طور خاص، تعادل بین دو فرآیند رقابتی بعدی در ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در مرحله اول، یعنی تخریب پلیمری و از دست دادن آب، که در شکل ۵ طراحی شده است، سهولت احتراق را تعیین می‌کند. تاخیراندازهای شعله فاز متراکم درجه اول بر این مرحله تأثیر می‌گذارند، زیرا آن‌ها معمولاً باعث افزایش از دست دادن آب می‌شوند و واکنش‌های تشکیل زغال را به‌جای تشکیل سوخت فرار افزایش می‌دهند. تخریب پلیمری از طریق شکستن پیوند استال واحدهای گلیکوسید آغاز می‌شود، به دنبال آن از تقسیم لووگلوکوزان سوخت فرار تشکیل می‌گردد، در ادامه مونومر حلقوی سلولز، انتهای زنجیر را تشکیل می‌دهد. واکنش‌های از دست دادن آب منجر به ساختارهای آلیفاتیک پایدار حرارتی (زغال I) می‌شود که متعاقباً از طریق مرحله دوم به ساختارهای آروماتیک (زغال II)، آب، متان، مونواکسید و دی‌اکسید کربن (۴۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) تبدیل می‌شوند. زغال II (حدود ۱۸ درصد) حداقل تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد از نظر حرارتی پایدار است (شکل ۵). در نتیجه، روند تخریب کلی، نتیجه چندین واکنش رقابتی است. علاوه بر این، عملکرد مواد فرار و عملکرد و پایداری حرارتی زغال نهایی به کنترل سینتیکی واکنش‌های تخریب شیمیایی و در نتیجه نرخ حرارتی اتخاذشده بستگی دارد. بنابراین، زغال تولیدشده توسط تخریب پنبه در نیتروژن در ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از نظر حرارتی تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است، در حالی که با نرخ‌های حرارت‌دهی بسیار بالا، در دماهای بسیار پایین‌تر تجزیه می‌شود. هنگامی که تخریب در حضور اکسیژن اتمسفری رخ می‌دهد، بسته به حساسیت به اکسیژن واکنش‌های تخریب شیمیایی که در فاز متراکم پلیمر اتفاق می‌افتند، اثر حرارتی بیشتری نشان می‌دهند، که در آن انتشار اکسیژن وابسته به نرخ حرارت‌دهی است. به‌عنوان نمونه، پنبه حرارت داده شده در نرخ‌های حرارت‌دهی پایین در هوا بازده تشکیل زغال بیشتری نسبت به نرخ‌های حرارت‌دهی بالا با پایداری حرارتی متغیر دارد. این یافته‌ها حاکی از آن است که پنبه دارای ویژگی‌های ذاتی برای محافظت از خود در برابر اکسیدشدن حرارتی، جلوگیری از تولید و انتشار گونه‌های فرار است که می‌تواند به نفع تخریب آن و از این‌رو احتراق آن باشد. از طرف دیگر، گرایش پنبه به تشکیل یک باقیمانده از نظر

¹ American Society for Testing and Materials

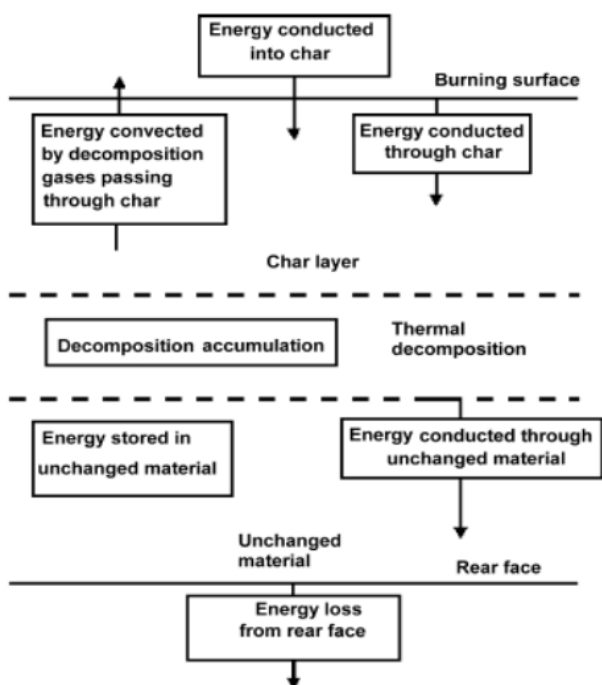
² Hydrated Tri-Alumina

³ Magnesium Hydroxide

می‌گیرند. این پرکننده‌های معدنی عملکرد فیزیکی دارند بدین صورت که دچار تجزیه گرماگیر شده و مولکول‌های غیرقابل احتراق آزاد می‌کنند که رقیق‌کننده گازهای قابل احتراق هستند [۲۳].

۴-۳- تاخیراندازهای شعله هالوژنه

نوع هالوژن به شدت بر عملکرد و اثربخشی تاخیراندازهای شعله تأثیر می‌گذارد. در بین تاخیراندازهای شعله هالوژنه، ترکیبات ید و فلوئور کاربردی ندارند. برعکس، برم و کلر به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا می‌توانند به راحتی در طی فرآیند احتراق آزاد شوند. در حقیقت، آن‌ها دارای انرژی پیوند کم با کربن بوده و در سازوکار رادیکال آزاد فرآیند احتراق شرکت می‌کنند (همان‌طور که در گذشته با رادیکال‌های آزاد H و OH بسیار واکنش پذیر، واکنش دادند (فرمول‌های شیمیایی ۱ تا ۴) [۲۳]. مواد تاخیرانداز شعله هالوژنه دارای مشکلات زیست‌محیطی‌اند. تترابروموبیس فنل^۱ (TBBPA)، دی فنیل اترهای پلی برمینه^۲ (PBDE)، هگزا برمو سیکلودودکان^۳ (HBCD)، تترابروموفتالئیک انیدرید^۴ (TBPA) رایج‌ترین تاخیراندازهای شعله هالوژنه هستند.



شکل ۶: سازوکار انتقال حرارتی در هنگام احتراق مواد [۲۴].

Figure 6: Heat transfer mechanism during combustion of materials [24]

سانتی‌گراد شروع به آزادسازی بخارات آب می‌کنند.

- تشکیل لایه‌های محافظ جامد یا گازی
- رقیق‌سازی سوخت در فازهای جامد و گازی: پس از تجزیه، برخی از مواد تاخیرانداز شعله منشأ گازهای بی‌اثر مانند H_2O ، CO_2 ، NH_3 و غیره هستند، که مخلوط گاز قابل احتراق را رقیق می‌کنند [۲۳].

۴-۱-۲- عملکرد شیمیایی

عملکرد شیمیایی تاخیراندازهای شعله به واکنش‌های شیمیایی که در فرآیندهای سوختن دخالت می‌کنند و فرآیند سوختن را از نظر شیمیایی اصلاح می‌کنند، اطلاق می‌شود. آن‌ها ممکن است در فاز متراکم و فاز گاز عمل کنند. تاخیراندازهای شعله می‌توانند سازوکار رادیکال آزاد فرآیند احتراق را قطع کنند (مهار شعله توسط به دام انداختن رادیکال). مواد افزودنی تاخیرانداز شعله می‌توانند با رادیکال‌های آزاد که در طی فرآیند احتراق تکامل می‌یابند واکنش دهند. رادیکال‌های خاص مانند Br یا Cl توسط تاخیرانداز شعله در فاز گاز آزاد می‌شوند و با رادیکال‌های بسیار واکنشی مانند H و OH واکنش می‌دهند. در نتیجه، مولکول‌های واکنشی کمتری تشکیل می‌شوند.

دو نوع واکنش شیمیایی توسط تاخیراندازهای شعله در فاز متراکم می‌تواند روند احتراق را متوقف کند: یک لایه محافظ (کربن) یا لایه محافظ متورم می‌تواند با استفاده از تاخیرانداز شعله روی سطح پلیمر یا منسوج در هنگام قرار گرفتن در معرض شعله یا منبع گرما تشکیل شود. این زغال فاز متراکم را از فاز گاز جدا کرده و به‌عنوان یک مانع فیزیکی عمل می‌کند [۲۳].

دومین سازوکار شیمیایی که با برخی تاخیراندازهای شعله اتفاق می‌افتد، سرعت بخشیدن به شکستن زنجیره‌های پلیمری است. به‌عنوان یک نتیجه، پلیمر چکه می‌کند و بنابراین از ناحیه عمل شعله دور می‌شود. تاخیراندازهای شعله را می‌توان به تاخیراندازهای شعله واکنش پذیر و افزودنی طبقه‌بندی کرد. تاخیراندازهای شعله واکنشی به مواردی که در زنجیره‌های پلیمری ترکیب شده‌اند، اشاره دارند. آن‌ها می‌توانند در طول سنتز پلیمر یا پس از سنتز از طریق پیوند شیمیایی در پلیمر تعبیه شوند. تاخیراندازهای شعله افزودنی، مواردی هستند که می‌توانند در طی فرآیند تغییر شکل به‌صورت فیزیکی در پلیمر گنجانیده شوند، اما با شروع آتش‌سوزی و افزایش کافی دما با پلیمر واکنش می‌دهند. پرکننده‌های معدنی و هیبریدها به این دسته تعلق دارند (شکل ۶) [۲۳].

۴-۲- تاخیراندازهای شعله معدنی

در میان آن‌ها، هیدروکسی کربنات‌ها (کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند)، هیدروکسیدهای فلزی (عمدتاً منیزیم و آلومینیم)، بورات‌ها (به‌ویژه بورات روی) به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار

¹ Tetrabromobisphenol A
² Polybrominated Diphenyl Ethers
³ Hexabromocyclododecane
⁴ Tetrabromophthalic Anhydride

گزارش قرار گرفته است [۲۷].

۴-۶- تاخیراندازهای شعله بر پایه فسفر

تاخیراندازهای شعله بر پایه فسفر در فاز متراکم با پلیمرهای حاوی اکسیژن مانند پلی آمید، پلی استر و سلولز مؤثر هستند [۲۸]. تاخیراندازهای شعله حاوی فسفر بی شمار هستند زیرا می‌توانند بسیاری از حالت‌های اکسیداسیون را تشکیل دهند. فسفونات‌ها، فسفات‌ها، فسفین‌ها، اکسیدهای فسفین، فسفاتاز، فسفات‌ها و فسفر قرمز به‌طور گسترده به‌عنوان محصولات تاخیرانداز شعله فسفردار مورد استفاده قرار می‌گیرند. آن‌ها می‌توانند در طول سنتز پلیمر وارد زنجیره آن شوند یا می‌توانند به‌عنوان مواد افزودنی مورد استفاده قرار گیرند. عملکرد آن‌ها در فاز گاز و یا فاز متراکم است.

تجزیه حرارتی پلیمرهای حاوی اکسیژن اصلاح شده با تاخیرانداز شعله فسفردار، شامل تولید اسید فسفریک و سپس تشکیل ساختارهای پیروفسفات و مولکول‌های آب از تراکم اسید فسفریک است. با آزاد شدن آب، فاز گازی اکسیدکننده رقیق می‌شود. پیوندهای دوگانه کربن-کربن و تشکیل کربوکاتیون (که در دمای بالا باعث ایجاد ساختار کربنی شدن می‌شوند) در نتیجه واکنش از دست دادن آب، الکل‌های انتهایی که توسط اسید فسفریک و اسید پیرو فسفریک کاتالیز شده است، رخ می‌دهد. این لایه کربنیزه شده با عنوان زغال شناخته می‌شود و همان‌طور که قبلاً بحث شد به‌عنوان عایقی برای پلیمر عمل می‌کند.

یکی دیگر از عملکردهای تاخیراندازهای شعله فسفردار در فاز گاز همانند حامل‌های رادیکال‌های بسیار واکنشی H^* و OH^* است. همچنین در هنگام تجزیه حرارتی، آن‌ها می‌توانند فرار شده و رادیکال‌های فعال PO_2^* ، PO^* و HPO^* را تشکیل دهند که نسبت به رادیکال‌های برم و کلر در بازدارندگی شعله مؤثرتر هستند [۲۹]. حضور اکسیژن یا نیتروژن در زنجیره پلیمر برای عملکرد تاخیراندازهای شعله فسفردار حائز اهمیت است.

۴-۷- فسفات‌های معدنی

پلی فسفات آمونیم (APP) نمونه‌ای از ترکیبات فسفات معدنی است. این نمک معدنی حاصل از اسید پلی فسفریک و آمونیاک، یک ترکیب غیرفرار و پایدار است. شکل‌گیری زغال روی پلیمر (حاوی اکسیژن و / یا نیتروژن) همراه با APP در حین تخریب حرارتی به‌طور گسترده در برخی مطالعات مورد بحث قرار گرفته است [۳۰-۳۲، ۴۰].

۴-۸- ترکیبات بر پایه فسفر آلی

دسته‌های اصلی ترکیبات فسفر آلی عبارت‌اند از فسفونات‌ها، استرهای فسفات و فسفینات‌ها. آن‌ها می‌توانند به‌عنوان مواد افزودنی



۴-۴- تاخیراندازهای شعله بر پایه نیتروژن

ملازمین یک ترکیب آلی که از نظر حرارتی پایدار است و نقطه ذوب آن در حدود ۳۴۵ درجه سانتی‌گراد و محتوای نیتروژن آن ۷۶ درصد وزنی است [۲۵]. در دمای حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد تصعید ملازمین اتفاق می‌افتد و به دنبال آن میزان قابل توجهی انرژی جذب می‌شود، بنابراین دما کاهش می‌یابد. تجزیه ملازمین در درجه حرارت بالا با از بین بردن آمونیاک انجام می‌شود و این باعث رقیق شدن گازهای قابل احتراق و همچنین تشکیل میعان‌ات از نظر حرارتی پایدار، می‌شود [۲۶]. فسفات ملازمین، سیانورات ملازمین و پیرو فسفات ملازمین نمک‌های بر پایه ملازمین هستند. عملکرد آن‌ها در فاز متراکم بسیار بیشتر از ملازمین خالص است زیرا در هنگام گرم شدن این نمک‌ها تجزیه می‌شوند و باعث تشکیل بخش بزرگی از ملازمین اصلاح شده می‌شوند.

۴-۵- تاخیراندازهای شعله بر پایه سیلیکون

سیلیکاها، سیلیکون‌ها، ارگانوسیلان‌ها، سیلیکات‌ها و سیلسکیوکسان‌ها^۱ ترکیبات مستقر در سیلیکون هستند که برای مقاصد ضدشعله مناسب هستند. آن‌ها را می‌توان به‌عنوان پرکننده‌ها یا به شکل کopolymerها در پلیمر تعبیه کرد.

سیلیکون‌های مقاوم در برابر حرارت بالا با ثبات حرارتی عالی، در هنگام تجزیه مقدار محدودی از گازهای سمی را آزاد می‌کنند. سیلیکون به‌عنوان تاخیرانداز شعله برای پلی کربنات (PC) استفاده شده است [۶۳]. آن‌ها به‌راحتی در پلی کربنات پراکنده می‌شوند و در طول احتراق به سمت سطح مهاجرت می‌کنند تا در نتیجه ترکیبی از پلی سیلوکسان و ترکیبات آروماتیک متراکم، یک زغال بسیار پایدار تشکیل دهند.

تأثیر حجم منافذ سیلیکا ژل روی خواص مهارکننده شعله پلی پروپیلن توسط گیلمن^۲ و همکارانش بررسی شده است [۲۶]. هنگامی که حجم منافذ سیلیکا زیاد بود، کاهش قابل توجهی در میزان آزادسازی گرما مشاهده شد.

رفتار بازدارندگی شعله سیلیکا، ژل سیلیکا، سیلیکا دودی و سیلیکا ذوب‌شده توسط کاشیواجی^۳ و همکارانش مورد مطالعه و

¹ Silsesquioxanes

² Gilman

³ Kashiwagi

⁴ Ammonium poly-phosphate

- بر اساس ساختار شیمیایی (یعنی بازها، اترها، اسیدها، استرها، نمک‌ها، اکسیدها، هیدروکسیدها و غیره).

۵-۱- دوام

تأخیراندازهای شعله که می‌توانند برای پنبه مورد استفاده قرار گیرند با توجه به مقاومتشان در برابر شرایط شست‌وشو به دسته‌های بی‌دوام، کم‌دوام و بادوام تقسیم می‌شوند. تأخیراندازهای شعله بی‌دوام به مواردی اطلاق می‌شود که هنگام غوطه‌ور شدن در آب فوراً شسته می‌شوند اما ممکن است در تمیز کردن خشک باقی بمانند. تأخیراندازهای شعله کم‌دوام آن‌هایی هستند که می‌توانند در مقابل خیس‌اندن با آب مقاومت کنند و مقاومت آن‌ها بیش از ۵۰ چرخه شست‌وشو است.

برخی از مواد شیمیایی بی‌دوام، که برای سلولز استفاده می‌شوند، نمک‌های معدنی محلول در آب هستند. آن‌ها نسبت به اسیدهای معدنی و بازها که ذاتاً خورنده‌اند قابل‌قبول‌ترند. نمونه‌هایی از نمک‌های معدنی مناسب برای سلولز عبارت‌اند از: دی‌آمونیم و آمونیم فسفات، آمونیم سولفامات و اوره فسفات. این نمک‌ها، پس از گرم شدن، به اسیدها تجزیه می‌شوند، که به‌نوبه خود، واکنش‌های از دست دادن آب و شکل‌گیری زغال را در طی فرآیند تجزیه سلولز کاتالیز می‌کنند.

ترکیبات آلی فسفر جز تأخیراندازهای شعله بادوام هستند. آن‌ها می‌توانند از طریق تعامل شیمیایی با سلولز واکنش دهند و یا درون بستر لیف پلیمری شوند. بیشتر تأخیراندازهای شعله بادوام، حاوی فسفر یا عناصر نیتروژن یا هالوژن هستند. نمک‌های فسفونیم آن-هیدرو کسی متیل (دی متیل فسفونو) پروپیونامید^۴ و تتراکس (هیدرو کسی متیل)^۵ از قبیل کلرید (THPC)، سولفات (THPS) و اگزالات نیز نمونه‌های شناخته‌شده‌ای برای این دسته هستند.

Fyrol® و Fyroltex® دو اصلاح بادوام برای الیاف پنبه و مخلوط با پنبه هستند. این الیگومر حاوی فسفر را می‌توان با ترکیب اتیلول دی‌هیدروکسی اتیلن اوره یا تری متیلول ملامین بر روی پنبه پخت کرد [۲۳].

۵-۲- تأخیراندازهای شعله افزودنی یا واکنشی

تأخیراندازهای شعله افزودنی برای مواد سلولزی مواردی هستند که می‌توانند روی سطح الیاف فاقد اثر متقابل شیمیایی قرار گیرند. NaCl، NaHCO₃، (NH₄)₂ HPO₄، (NH₄)₂ CO₃، NH₄Cl، ZnCl₂، SbCl₃، CaCl₂ نمونه‌های نمک معدنی برای این گروه هستند [۴۴، ۴۵]. آن‌ها دمای تجزیه سلولز را کاهش داده و تشکیل زغال را افزایش می‌دهند. تأخیراندازهای شعله واکنشی شامل آن دسته از مولکول‌هایی

یا به‌عنوان مونومر/الیگومرهای واکنشی به پلیمر اضافه شوند. زورسینول بیس (دی فنیل فسفات) (RDP₁) و بی فنیل آ بیس (دی فنیل فسفات) (BDP₂) دو نمونه از الیگومرهای فسفات هستند. هنگامی که آن‌ها حین تخریب حرارتی با عامل‌های فنلیک پلی کربنات واکنش می‌دهند، تشکیل زغال را بهبود داده و زنجیره‌های پلیمر را شبکه‌ای می‌کنند (اتصالات عرضی بین BDP و PC₃)، که در برخی مطالعات مورد بحث قرار گرفته است [۳۳، ۴].

۴-۹- ترکیبات متورم شونده

تورم یکی از سازوکارهای بازدارندگی شعله در مواد است که هنگام قرار گرفتن در معرض منبع گرما یا آتش، متورم می‌شود تا لایه‌ای کربنی شدن گسترش یابد. این دومی می‌تواند به‌عنوان مانع و عایق گرما عمل کند، همچنین باعث کاهش انتقال سوخت و محدود کردن نفوذ اکسیژن به مواد می‌شود [۳۴-۳۷].

فرمول‌بندی مواد متورم به یک عامل کربنیزه‌کننده یا ماده تشکیل‌دهنده زغال، یک منبع اسیدی که باعث تقویت زغال می‌شود و یک عامل دمیدن (عامل فوم‌کننده) که در هنگام تجزیه، گاز را آزاد می‌کند و یک لایه چند سلولی متورم تشکیل می‌دهد، نیاز دارد.

۴-۱۰- اثر هم‌افزایی

نتیجه عملکرد دو ترکیب به‌عنوان تأخیرانداز شعله می‌تواند هم‌افزایی یا افزودنی یا متضاد باشد. اگر تأثیر دو ترکیب که با هم عمل می‌کنند، صرفاً مجموع اثر آن دو ترکیب است که به‌طور مستقل اندازه‌گیری می‌شود، اثر شناخته‌شده به‌عنوان یک افزودنی تعریف می‌شود. در مقابل، یک اثر هم‌افزایی بسیار بیشتر از یک اثر افزودنی است.

۵- تأخیر در شعله وری مواد سلولزی

نشریات زیادی تکمیل تأخیرانداز شعله روی مواد سلولزی و به‌ویژه پارچه‌های پنبه‌ای را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۳۸-۴۳].

تأخیراندازهای شعله برای مواد سلولزی را می‌توان با توجه به برخی از خصوصیات آن‌ها طبقه‌بندی کرد:

- بر اساس دوام تکمیل‌های تأخیر انداز شعله
- تأخیراندازهای شعله واکنشی یا افزودنی
- بر اساس فازهایی (متراکم، گاز) که تأخیراندازهای شعله بر اساس سازوکار عمل (شیمیایی یا فیزیکی) در آن عمل می‌کنند.
- ترکیبات معدنی یا آلی
- تأخیراندازهای شعله حاوی عناصری مانند فسفر، نیتروژن، هالوژن و غیره.

¹ Resorcinol bis (diphenyl Phosphate)

² Bisphenol A bis (diphenyl phosphate)

³ Polycarbonate

⁴ N-Hydroxymethyl (Dimethyl Phosphono) Propionamide

⁵ Tetrakis (Hydroxymethyl)

که در طول اکسیداسیون سلولز در فاز گاز تشکیل می‌شوند واکنش دهند. مثال این نوع تأخیراندازهای شعله هالوژنه هستند [۲۳].

۴-۵- ترکیبات فلزی

نمک‌های فلزی عمدتاً برای کاهش دود تولیدشده در هنگام احتراق و پیرولیز پلیمرهای تأخیرانداز شعله اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده، استفاده می‌شوند. مطالعات بسیاری انجام شده است تا اثر این مواد فلزی مانند تیتانیم، آنتیموان و مولیبدات را نشان دهد. از واکنش شیمیایی فسفات سلولز با یون‌های فلزی مانند کروم، منگنز، روی، مس، نیکل، کبالت، زیرکونیم، مولیبدات و تشکیل کمپلکس خواص تأخیرانداز شعله خوبی به دست آمده است [۴۸].

۵-۵- عنصر فسفر

مواد تأخیرانداز شعله حاوی فسفر عمدتاً فسفات‌های معدنی، فسفات‌های آلی، فسفات‌ها و فسفونات‌های آمونیم نامحلول، کلروفسفات‌ها و فسفین‌ها، نمک‌های فسفونیم، فسفونات‌ها و اکسیدهای فسفین هستند. ارتو فسفات مونو آمونیم $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ و ارتو فسفات دی آمونیم $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ نمک‌های معدنی غیرواکنشی هستند که می‌توانند به صورت جداگانه و یا در کنار هم مورد استفاده قرار گیرند. فسفات آمونیم مخلوط با آمونیم برمید، بورات و سولفامات آمونیم به عنوان تأخیراندازهای شعله تجاری مؤثر در دسترس استفاده می‌شوند [۴۹].

۵-۵-۱- فسفات واکنشی

H_3PO_4 یا POCl_3 اسیدهای قوی هستند که باعث فسفدارشدن سلولز می‌شوند، که برای ایجاد اثر تأخیر در شعله‌وری مواد سلولزی مؤثرند. در مقابل، این اسیدهای قوی پنبه را تخریب می‌کنند: با افزودن اوره و فرمالدهید می‌توان این اشکال را کاهش داد. فسفات سلولز پایدار توسط لوین^۱ سنتز شده است [۵۰]. POCl_3 با یک حلال آلی برای فسفدارکردن سلولز و سپس متوکسید سدیم برای اصلاح دی کلرو سلولز استفاده شد. دی متیل استر حاصل از سلولز خواص تأخیر در شعله‌وری بادوامی نشان داد.

۵-۵-۲- فسفریل آمیدها

این نوع تأخیراندازهای شعله به مشتقات اسید فسفریک گفته می‌شود، که شامل گروه‌های NH_2 (یا NHR یا NRR') هستند که جایگزین گروه‌های OH می‌شوند. تریس (آزیریدینیل) فسفین اکسید^۲ (APO) هنگامی که با اوره و اتیلن دی آمین، اسید فسفریک و اوره ترکیب می‌شود، یک تأخیرانداز شعله کارآمد است. با توجه به

هستند که با سلولز واکنش شیمیایی می‌دهند، که بسیار به دسترسی گروه‌های هیدروکسیل موجود در C-2، C-3 و C-6 اولیه هر واحد تکرار شونده گلوکوپیرانوز سلولز بستگی دارد، زیرا آن‌ها در پیوند هیدروژنی دخیل هستند.

ثابت شده است که هنگامی که پیوندهای هیدروژن شکسته شود، گروه هیدروکسیل C-6 برای واکنش بیشتر ارجحیت دارد [۴۶]. این واکنش باعث اختلال در تخریب پلیمری سلولز در هنگام تخریب حرارتی می‌شود. بنابراین، تولید گازهای قابل احتراق را کاهش می‌دهد و در عین حال تشکیل زغال را افزایش می‌دهد.

۵-۳- تأخیراندازهای شعله بر اساس سازوکار عملکرد بر روی

مواد سلولزی

۵-۳-۱- عملکرد فیزیکی

عملکرد فیزیکی شامل تشکیل لایه محافظ روی سطح لیف در دمای بالا نزدیک به دمای احتراق لیف و مواد تأخیرانداز است. پس از حرارت‌دهی، نمک‌های معدنی با نقطه ذوب کم، ذوب شده و یک لایه شیشه‌ای بر روی لیف تشکیل می‌دهند. این لایه، لیف را در مقابل اکسیژن عایق می‌کند و محصولات فرار حاصل از تخریب سلولز را نیز به دام می‌اندازد. سیستم‌های اسید بوریک-بوراکس، فسفات‌ها و پلی فسفات‌ها، و سیلیکات‌ها نمونه‌هایی از این دست هستند.

یکی دیگر از عملکردهای فیزیکی تأخیراندازهای شعله شامل تولید گازهای بی‌اثر یا غیرقابل اشتعال مانند NH_3 ، HCl ، CO_2 و SO_2 است که منجر به رقیق شدن گازهای قابل اشتعال تکامل یافته در طی پیرولیز سلولز می‌شوند. نمونه‌هایی از این نوع عبارت‌اند از: هالیدهای آمونیم، فسفات‌ها، کربنات سدیم، سولفات‌ها و بی‌کربنات، روی، کلریدهای کلسیم و منیزیم، سولفات آلومینیم و سولفامات آمونیم [۴۷].

۵-۳-۲- عملکرد شیمیایی

عملکرد شیمیایی تأخیراندازهای شعله برای مواد سلولزی در فاز متراکم و گاز صورت می‌گیرد. عملکرد شیمیایی فاز متراکم با تأخیرانداز در شعله را می‌توان با توجه به سازوکار اسید لوئیس توضیح داد. اسید فرآیند از دست دادن سلولز را کاتالیز می‌کند، از این رو به نفع تشکیل زغال و به حداقل رساندن تولید گازهای قابل اشتعال و قیر فرآیند تجزیه سلولز را تغییر می‌دهد. تأخیراندازهای شعله بر پایه فسفر و نیتروژن در این حالت عملکرد مؤثرتری دارند. عملکرد تأخیرانداز شعله دارای فسفر بعداً مورد بحث قرار خواهد گرفت.

هنگامی که تأخیراندازهای شعله تا دمای احتراق گرم می‌شوند، عملکرد شیمیایی آن‌ها در فاز بخار مستلزم تولید رادیکال آزاد انتهایی است. این نوع تأخیرانداز شعله در طی تخریب حرارتی رادیکال‌های آزاد تولید می‌کند، که می‌تواند با رادیکال‌های آزاد مانند OH^* ، H^* و HO_2^*

¹ Lewin

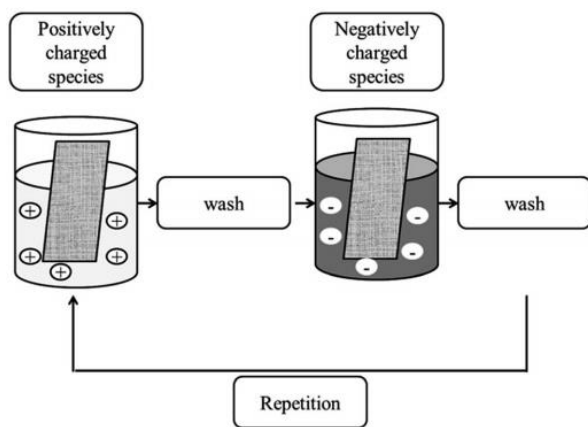
² Tris (Aziridinyl) Phosphine Oxide

عرضی پنبه و نانو ذرات استفاده شده است، می‌توان آن را یک اصلاح بی‌دوام در نظر گرفت [۵۶، ۸].

۶-۲- مونتاژ لایه به لایه

مونتاژ لایه به لایه، اولین بار توسط ایلر^۷ در سال ۱۹۶۶ کشف شد [۵۷]، و در دسته پوشش‌های مونتاژ شده قرار می‌گیرد و یک فرآیند ساده است که شامل ساخت گام به گام فیلم مبتنی بر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک است. پس از آن، در سال ۱۹۹۱ به منظور به دست آوردن چندلایه‌های به اصطلاح پلی‌الکترولیت، جفت‌های پلی‌انیون / پلی‌کاتیون مورد بررسی قرار گرفتند، و سپس نانو ذرات معدنی گسترش یافته و از انواع مختلف برهم‌کنش (به‌عنوان مثال پیوندهای کووالانسی، پیوندهای هیدروژنی و غیره)، در کنار الکترواستاتیک بهره بردند. مونتاژ LbL از طریق فعل‌وانفعالات الکترواستاتیک نیاز به غوطه‌وری متناوب بستر در پلی‌الکترولیت دارای بارهای ناهمنام معمولاً محلول پایه آب (یا سوسپانسیون) دارد. بنابراین، مجموعه‌ای از لایه‌های با بار مثبت و منفی که روی سطح بستر قرار گرفته‌اند با استفاده از یک واژگونی بار کل سطح پس از هر مرحله غوطه‌وری به دست می‌آید (شکل ۷).

در نتیجه، مونتاژ LbL می‌تواند فرآیند جذب نانو ذرات تکامل یافته تلقی شود. با بهره‌گیری از این روش، دو نوع معماری می‌توانند روی یک بستر خاص قرار گیرند: پوشش‌های معدنی یا متورم شونده^۸ [۵۸]. در مورد اول، به‌طور مشابه با آنچه فقط با استفاده از جذب نانو ذرات رخ می‌دهد، تأثیر بازدارندگی شعله به دلیل محافظ حرارتی است که توسط معماری LbL ایجاد می‌شود، که قادر است تخریب حرارتی در هوا و در نتیجه اشتعال پذیری بستر را تغییر دهد.



شکل ۷: نمای از مونتاژ LbL [۵۶].

Figure 7: Scheme of LbL assembly [56].

در مقابل، پوشش‌های متورم شونده به دلیل ویژگی‌های FR خاص

سمیت APO، بیس (آزیریدینیل) کلرو متیل فسفین اکسید^۱ توسط تسرو^۲ و همکارانش پیشنهاد شده است [۵۱]. این محصول در ترکیب با آمونیم دی‌هیدروژن فسفات، ویژگی‌های تأخیر در شعله‌وری بادوامی در پنبه ایجاد می‌کند.

۵-۶- نقش نیتروژن

فعالیت هم‌افزایی نیتروژن با عنصر فسفر برای تأخیر در شعله‌وری سلولز توسط تسرو و همکارانش اثبات شده است. آن‌ها ادعا کرده‌اند که در فرمولی شدن با مقدار ثابت فسفر، با افزایش سطح نیتروژن، تأثیر بازدارندگی شعله بیشتر از حالت افزودنی است [۵۲]. اما، در عین حال، بسیار وابسته به ماهیت شیمیایی ترکیبات نیتروژن است. مشتقات اوره نتایج ضعیفی نشان می‌دهند، در حالی که ملامین جایگزین مؤثرتری است.

۶- روش‌های ایجاد تأخیر در شعله‌وری پنبه

در گذشته بالا بردن دوام اصلاحات تأخیر در شعله‌وری پنبه از دغدغه‌های اصلی محققان بود. امروزه، رویکرد اتخاذ شده توسط محققان اندکی تغییر کرده است. در واقع، اگرچه دوام FR جدید الزامی است، اما رویکردهای نوین توسعه یافته در پنج سال گذشته کاملاً از این هدف فاصله دارند. در جستجوی مستمر سیستم‌های سازگار با محیط زیست، توجه جامعه علمی به بهره‌برداری از ویژگی‌های "شگفت‌انگیز" فناوری نانو متمرکز شده است [۲۰، ۵۳، ۵۴]. این اجماع رایج است که استفاده از نانو اشیاء قادر به ایجاد یک لایه بسیار نازک بر روی سطح پارچه می‌تواند مهم‌ترین محور FRs جدید باشد [۷، ۵۵]. در بین رویکردهای فناوری نانو، به نظر می‌رسد جذب نانو ذرات^۳، جذب یا مونتاژ لایه به لایه^۴ (LbL) و همچنین فرآیندهای سل-ژل^۵ و فرآیند پخت دوگانه^۶ برای دستیابی به بهترین عملکردهای شرح داده شده مستحق تحقیقات بیشتر است. در ادامه روش‌های نامبرده شرح داده شده‌اند.

۶-۱- جذب نانو ذرات

جذب نانو ذرات را می‌توان اولین تلاش برای رسوب اشیاء نانو بر روی سطح پارچه دانست. برای ایجاد یک توزیع نانومتری به‌عنوان مانع فیزیکی، و یک سپر حرارتی قادر به محافظت از پنبه در برابر شعله یا جریان حرارت، به آغشته سازی پارچه در یکسامانه تعلیق پایدار از نانو ذرات نیاز است. از آنجاکه این رویکرد صرفاً مبتنی بر برهم‌کنش‌های یونی بین بستر و نانو ذرات است، علی‌رغم سیستم‌هایی که برای آن‌ها از اتصال

¹ Bis (Aziridinyl) Chloro Methyl Phosphine Oxide

² Tesoro

³ Nanoparticle Adsorption

⁴ Layer by Layer Assembly

⁵ Sol-gel

⁶ Dual-cure Processes

⁷ Her

⁸ Intumescent Coatings

در جستجوی مستمر برای FR های جدید با صرفه اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست، استفاده از ماکرو مولکول‌های زیستی مانند پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک باوجود اینکه برخی از مشکلات مربوط به دوام اصلاحات هنوز حل نشده است، می‌تواند جایگزین ارزشمندی برای رویکردهای سنتی باشد [۶۰، ۶۱].

۶-۴-۱- کازئین

کازئین‌ها یک گروه ناهمگن از فسفو پروتئین‌ها و گروه‌های اصلی پروتئین در شیر بخصوص شیر گاو هستند. اخیراً، این پروتئین غنی از فسفر برای طراحی یک تکمیل تاخیرانداز شعله بدیع و دوست‌دار محیط‌زیست مقاوم پارچه‌های پنبه‌ای مورد استفاده قرار گرفته و مؤثر واقع شده است. پارچه پوشش داده شده با پروتئین در خصوصیات مهار آتش و پایداری حرارتی اکسایشی بهبود نشان داده است [۶۲، ۶۳].

۶-۴-۲- DNA

DNA^۲ را می‌توان از اسپرم شاه‌ماهی استخراج کرد. ساختار ویژه این زیست‌توده متشکل از دو زنجیره مارپیچی اسید دئوکسی ریبو نوکلئیک است که در یک مارپیچ مضاعف به یکدیگر پیوند می‌خورند. ویژگی ذاتی این ماکرو مولکول زیستی عملکرد آن به‌عنوان یک تأخیر انداز شعله متورم شونده در اثر برخورداری از اجزای متورم شونده در ساختار آن مانند گروه‌های فسفات است که اسید فسفریک و واحدهای دئوکسی ریبوز تولید می‌کنند که به‌عنوان عامل دمنده و منبع کربن عمل می‌کنند و آمونیاک ممکن است از گروه‌های حاوی نیتروژن (آدنین، تیمین، گوانین و سیتوزین) آزاد شود [۲۳].

۷- نتیجه‌گیری و دیدگاه‌ها

دنای تأخیر در شعله‌وری پنبه دستخوش تحولات بسیاری شده است، که به نظر می‌رسد به "نیرو محرکه‌های" مختلف بستگی دارد: اول از همه، شایان ذکر است که جامعه علمی تلاش‌های زیادی در جهت طراحی محصولات FR جدید که اثربخشی، مقیاس‌پذیری در استفاده صنعتی و البته دوام بالا دارند، انجام داده است. مقررات، درعین حال، تحقیق در این زمینه را به سمت تحقق محصولاتی که دارای اثرات زیست‌محیطی بسیار کمی هستند، سوق می‌دهند و این امر نباید تأثیر آن‌ها را به‌عنوان تاخیرانداز شعله تهدید کند.

از دیگر سو، همان‌طور که در بررسی مشخص شده است، به نظر می‌رسد، محصولات حاوی فسفر نویددهنده‌ترین، و در حال حاضر کارآمدترین مواد در صنعت تأخیر در شعله‌وری پنبه باشد. به این دلیل، مطلوب است که مهارکننده‌های شعله جدید از منابع زیستی حاوی فسفر طراحی شوند، که احتمالاً از یک پسماند یا فرآورده‌های

خود می‌توانند به شدت در احتراق تأثیر بگذارند. فرمولاسیون متورم شونده یک سیستم پیچیده است، که در آن سه مؤلفه به‌طور هم‌زمان همکاری می‌کنند تا یک لایه محافظ کربن منبسط‌شده بر روی سطح ایجاد کنند، این سه مؤلفه عبارتند از یک اسید، یک ماده دمنده و منبع کربن. اگر این گونه در یک مجموعه LbL ترکیب شوند، محافظت در مورد پارچه‌های پنبه‌ای می‌تواند بسیار کارآمد باشد [۷].

۶-۳- فرآیندهای سل-ژل^۱ و پخت دوگانه

تکنیک سل-ژل در حال حاضر به طرز چشمگیری پتانسیل استثنایی خود را در رابطه با سنتز مواد جدید با درجه بالایی از همگنی در سطح مولکولی و با خواص فیزیکی و شیمیایی برجسته اثبات کرده است. سل-ژل یک مسیر سنتز همه‌کاره است که بر اساس یک واکنش دومرحله‌ای (آبکافت و تراکم) بنا شده است، که از آلکوکسیدهای (نیمه) فلزی (معمولاً تتراآتوکسی سیلان، تتراآتوکسی سیلان، تترا ایزوپرو پوکسید تیتانیم، ایزوپرو پوکسید آلومینیم و غیره) شروع شده و به تشکیل پوشش‌های آلی و معدنی یا کاملاً معدنی در دمای اتاق یا در نزدیکی آن منجر می‌شود. چندین عامل فرآیندی مانند ماهیت اتم (نیمه) فلزی و گروه‌های آلکیل / آلکوکسید، ساختار آلکوکسید (نیمه) فلزی، نسبت آب به آلکوکسید، pH (شرایط اسیدی یا بازی)، دما، زمان واکنش و حضور کمک حلال‌ها باید در نظر گرفته شود. تمام این عوامل ساختار و مورفولوژی شبکه‌های اکسیدی حاصل را تعیین می‌کنند [۲۰، ۵۹].

سیستم‌های معدنی یا دوپ شده با فسفر. به‌طور خاص، در مورد دوم، طبقه‌بندی دیگری از این معماری‌ها بر اساس روش دوپینگ به شرح زیر ارائه می‌دهند:

۱) مخلوط کردن پیش‌ساز آلکوکسی سیلان با یک منبع اسید فسفریک

۲) با استفاده از یک پیش‌ساز آلکوکسی سیلان که دارای هر دو عامل سیلان و فسفات است: در این حالت معمولاً از DPTEs (دی اتیل فسفاتو اتیل تری اتوکسی سیلان) استفاده می‌شود.

۳) مخلوط کردن یک پیش‌ساز آلکوکسی سیلان که دارای هر دو عامل سیلان و فسفات با مواد شیمیایی حاوی P- و N- است. در همه این موارد، سلیکا فاز اکسیدی است که برای ایجاد سد سرامیکی و در نتیجه سپر حرارتی به کار می‌رود [۱۲].

۶-۴- تأخیرانداز شعله بر پایه ماکرو مولکول‌های زیستی برای پنبه

برای بسترهای سلولزی، FR های حاوی فسفر و نیتروژن بیشترین سیستم‌هایی هستند که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند.

² Deoxyribonucleic Acid

¹ Sol-gel

پوشاک) که برای آن راحتی پارچه لازم است، انتخاب پیش سازهای مناسب سل-ژل حاوی زنجیره‌های قابل انعطاف آلیفاتیک همراه با احیا مناسب پوشش خشک روی بستر سلولز ممکن است راه‌حلی برای این مسئله باشد.

توسعه در مقیاس صنعتی مهم‌ترین مسئله‌ای است که در حال حاضر در مورد روش لایه به لایه مطرح است. در حقیقت، غوطه‌وری رایج‌ترین روش است و رسوب استاندارد LbL بسیار تکراری است و معمولاً به یک فرآیند دستی گسترده نیاز دارد. در مقابل، LbL با کمک پاشش ممکن است ساده‌ترین فرآیند مقیاس‌پذیر برای بهره‌برداری صنعتی باشد، اگرچه فقط چند تلاش تاکنون انجام شده است تا بتواند فرآیندهایی به کمک پاشش را در مقیاس پیش صنعتی انجام دهد [۶۴].

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه صنعتی امیرکبیر در راستای فراهم کردن امکان نگارش این مقاله قدردانی می‌نمایند.

فرعی از کشاورزی ناشی می‌شوند، بنابراین به ارزش‌افزوده بالاتری می‌رسند. بدیهی است که دوام محصولات - از نظر مقاومت در برابر شستشو - امری الزامی است.

در بین روش‌های ایجاد تاخیر در شعله‌وری پنبه، دو روش سل-ژل و مونتاژ لایه به لایه حتی در مقیاس صنعتی گسترش یافته‌اند. باین حال، برخی محدودیت‌هایی که امکان استفاده کامل از روش‌های سل-ژل و مونتاژ لایه به لایه را نمی‌دهند، هنوز هم تحت آزمایش هستند.

در مورد فرآیند سل-ژل، باید به دو اشکال اصلی اشاره کرد. اول، از آنجاکه در حال حاضر دستورات عمل‌های سل-ژل حاوی مواد شیمیایی است، و برخی از آن‌ها دارای تأثیرات زیست‌محیطی بالایی هستند، جدیدترین تحقیقات روی پیش سازهای سل-ژل متمرکز شده است که تأثیر کمتری بر محیط‌زیست می‌گذارند. همچنین، رسوب یک سرامیک یا یک پوشش هیبرید آلی-معدنی بر روی پنبه ممکن است روی سختی (یعنی نرمی زیردست) پارچه اصلاح‌شده تأثیر بگذارد. در این زمینه، به‌ویژه برای آن دسته از کاربردها (مانند

۸- مراجع

1. A. R. Horrocks, D. Price, D. Price, "Fire retardant materials", woodhead Publish, **2001**.
2. C. J. Hilado, "Flammability handbook for plastics", CRC Press, **1998**.
3. S. Bourbigot, "Flame retardancy of textiles: New approaches, in *Advances in fire retardant materials*", Elsevier, 9-40, **2008**.
4. E. D. Weil, and S. V. Levchik, "Flame retardants in commercial use or development for textiles", *J. Fire Sci.* 26, 243-281. **2008**.
5. T. P. Nevell, S. H. Zeronian, "Cellulose chemistry and its application", **1985**.
6. M. J. Tsafack, and J. Levalois-Grützmacher, "Plasma-induced graft-polymerization of flame retardant monomers onto PAN fabrics", *Surf. Coat. Technol.* 200, 3503-3510, **2006**.
7. G. Malucelli, F. Carosio, J. Alongi, A. Fina, A. Frache, & G. Camino, "Materials engineering for surface-confined flame retardancy. *Materials Science and Engineering*", *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 84, 1-20. **2014**.
8. J. Alongi, F. Carosio, G. Malucelli, "Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: an overview", *Polym. Degrad. Stab.* 106. 138-149. **2014**.
9. G. Malucelli, "Sol-Gel and Layer-by-Layer Coatings for Flame-Retardant Cotton Fabrics: Recent Advances", *Coat.* 10, 333, **2020**.
10. S. Gordon, Y. I. Hsieh, "Cotton: Science and technology", Woodhead Publishing, **2006**.
11. D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, "Comprehensive cellulose chemistry. Volume 1: Fundamentals and analytical methods", Wiley-VCH Verlag GmbH, 260, **1998**.
12. J. Alongi, G. Malucelli, "Cotton flame retardancy: state of the art and future perspectives", *Rsc Advances*, 2, 24239-24263, **2015**.
13. D. Davies, A. Horrocks, "Nitrogen-phosphorous antagonism in flame-retardant cotton", *J. Appl. Polym. Sci.* 31. 1655-1662. **1986**.
14. J. Alongi, G. Camino, and G. Malucelli, "Heating rate effect on char yield from cotton, poly (ethylene terephthalate) and blend fabrics", *Carbohydr. Polym.* 92, 1327-1334. **2013**.
15. F. Shafizadeh, Y. Fu, "Pyrolysis of cellulose", *Carbohydr. Res.* 29, 113-122, **1973**.
16. ASTM, E176, Standard Terminology of Fire Standards, **1981**.
17. ISO, 13943, Fire safety-Vocabulary, **2008**.
18. A. Horrocks, D. Davies, and M. Greenhalgh, "The use of DTA to study spontaneous ignition of cellulose", *Fire Mater.* 9, 57-64. **1985**.
19. E. D. Weil, N. G. Patel, M. M. Said, M. M. Hirschler, S. Shakir, "Oxygen index: correlations to other fire tests", *Fire Mater.* 16., 159-167. **1992**.
20. J. Alongi, "Update on Flame Retardant Textiles", *Smithers Rapra*, **2013**.
21. F. Shafizadeh, and A. Bradbury, "Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures", *J. Appl. Polym. Sci.* 23. 1431-1442, **1979**.

22. D. Price, A. R. Horrocks, M. Akalin, A. A. Faroq, "Influence of flame retardants on the mechanism of pyrolysis of cotton (cellulose) fabrics in air", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 40, 511-524, **1997**.
23. G. Malucelli, R.M. Zadeh, M. Barbalini, "New hybrid sol-gel coating containing phytic acid as flame retardant system for cotton fabrics", Master Thesis, **2019**.
24. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.M. Lopez-Cuesta, and P. Dubois, "New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites", *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 63, 100-125, **2009**.
25. S. V. Levchik, "Introduction to flame retardancy and polymer flammability", *Flame retardant polymer nanocomposites*, Wiley, 1-29, **2007**.
26. L. Costa, G. Camino, M. Luda di Cortemiglia "Fire and Polymers", GL. Nelson, Ed. ACS Symposium Series. **1990**.
27. T. Kashiwagi, J. W. Gilman, K. M. Butler, R.H. Harris, J. R. Shields, A. Asano, "Flame retardant mechanism of silica gel/silica", *Fire Mater.* 24, 77-289, **2000**.
28. Z. Janović, "Brominated copolymers of reduced flammability", *Polym. Degrad. Stab.* 64, 479-487, **1999**.
29. V. Babushok, and W. Tsang, "Inhibitor rankings for alkane combustion" *Combustion and Flame*, 123, 488-506, **2000**.
30. Y. F. Shih, Y. T. Wang, R. J. Jeng, K. M. Wei, "Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy", *Polym. Degrad. Stab.* 86, 339-348, **2004**.
31. S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels, and H. Vezin, "Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate", *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 3262-3274, **2001**.
32. S. Levchik, L. Costa, and G. Camino, "Effect of the fire-retardant ammonium polyphosphate on the thermal decomposition of aliphatic polyamides Part III—Polyamides 6.6 and 6.10", *Polym. Degrad. Stab.* 43, 43-54, **1994**.
33. E.A. Murashko, G.F. Levchik, S.V. Levchik, D.A. Bright, S. Dashevsky, "Fire-retardant action of resorcinol bis (diphenyl phosphate) in PC-ABS blend. II. Reactions in the condensed phase", *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 1863-1872, **1999**.
34. M. Le Bras, S. Bourbigot, G. Camino, and R. Delobel, "Fire retardancy of polymers: the use of intumescence", 224, Elsevier, **1998**.
35. M. Le Bras, S. Bourbigot, B. Revel, "Comprehensive study of the degradation of an intumescent EVA-based material during combustion", *J. Mater. Sci.* 34, 5777-5782, **1999**.
36. G. Camino, L. Costa, M. Luda. "Mechanistic aspects of intumescent fire retardant systems. in *Makromolekulare Chemie*", *Macromolecular Symposia*, Wiley Library, **1993**.
37. D. Aslin, "The design and development of intumescent coatings for structural fire protection", *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 72, 176-190, **1989**.
38. J. Alongi, C. Colleoni, G. Rosace, G. Malucelli, "Thermal and fire stability of cotton fabrics coated with hybrid phosphorus-doped silica films", *J. Therm. Anal. Calorim.* 110, 1207-1216, **2012**.
39. S. Chapple, R. Anandjiwala, "Flammability of natural fiber-reinforced composites and strategies for fire retardancy: a review", *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 23, 871-893, **2010**.
40. E. Pearce, "Flame-retardant polymeric materials", Springer Science & Business Media, **2012**.
41. G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, "Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II—Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures", *Polym. Degrad. Stab.* 7, 25-31, **1984**.
42. A. Waly, N.Y. Abou-Zeid, M.M. Marie, M.A. El-Sheikh, A. L. Mohamed, "Special finishing of cotton to impart flame-retardancy, easy care finishing and antimicrobial properties", *Res. J. Text. Appar.* 13, 10, **2009**.
43. A. Waly, M.M. Marie, N.Y. Abou-Zeid, M.A. El-Sheikh, A.L. Mohamed, "Processes of dyeing, finishing and flame retardancy of cellulosic textiles in the presence of reactive tertiary amines", *R Res. J. Text. Appar.* 16, 66, **2012**.
44. S.L. Madorsky, V.E. Hart, S. Straus, "Pyrolysis of cellulose in a vacuum", *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.)* 56, 343-354, **1956**.
45. F. Shafizadeh, P. S. Chin, W. F. DeGroot, "Mechanistic evaluation of flame retardants", *Fire Retardant Chemi.* 2, 195-203, **1975**.
46. R.K. Jain, K. Lal, H. L. Bhatnagar, "Thermal studies on C-6 substituted cellulose and its subsequent phosphorylated products in air", *Thermochim. Acta.* 97, 99-114, **1986**.
47. R.W. Little, "Flameproofing textile fabrics", <https://www.govinfo.gov/content/pkg/GOVPUB-C13-63626de5790e95dd33d2e362a5cceb2a/pdf/GOVPUB-C13-63626de5790e95dd33d2e362a5cceb2a.pdf>, **1947**.
48. R. Horrocks, "Flame-retardant finishing of textiles", *Rev. Prog. Color.* 16, 62-101, **1986**.
49. J. Green, "Phosphorus-containing flame retardants. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*", Marcel! Dekker, Inc, 270 Madison Avenue, New York, NY 10016, USA, 2000. 147-170. **2000**.
50. M. Lewin, "Handbook of Fiber Science and Technology Volume 2: Chemical Processing of Fibers and Fabrics--Functional Finishes", Vol. 2. CRC Press, **1984**.
51. G.C. Tesoro, W. Olds, R.M. Babb, "How Good Is BACPO As An FR For Cotton?", *Text. chem. color.* 6, 1974.
52. S. Gaan, G. Sun, "Effect of nitrogen additives on thermal decomposition of cotton", *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 84, 108-115. **2009**.
53. F. S. Kilinc, "Handbook of fire resistant textiles", Elsevier, 2013.
54. T. Harifi, M. Montazer, "Past, present and future prospects of cotton cross-linking: New insight into nano particles", *Carbohydr. Polym.* 88, 1125-1140. **2012**.
55. S. Liang, N.M. Neisius, S. Gaan, "Recent developments in flame retardant polymeric coatings", *Prog. Org. Coat.* 76, 1642-1665. **2013**.
56. J. Alongi, J. Tata, F. Carosio, G. Rosace, A. Frache, G. Camino, "A comparative analysis of nanoparticle adsorption as fire-protection approach for fabrics", *Polym.* 7, 47-68. 2015.
57. R. Iler, "Multilayers of colloidal particles", *J. Colloid Interface Sci.* 21, 569-594. **1966**.
58. L.A. Lowden, T.R. Hull, "Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction", *Fire Sci. Rev.* 2, 4, 2013.
59. S. Sakka, "Sol-Gel Science and Technology: Topics in Fundamental Research and Applications", Vol. 2. Taylor & Francis US. **2002**.
60. G. Malucelli, F. Bosco, J. Alongi, F. Carosio, A. Di Blasio, C. Mollea, F. Cuttica, A. Casale, "Biomacromolecules as

- novel green flame retardant systems for textiles: an overview", RSC Adv. 4, 46024–46039, **2014**.
61. J. Alongi, F. Bosco, F. Carosio, A. Di Blasio, G. Malucelli, "A new era for flame retardant materials?", Mater. Today, 17, 152-153, **2014**.
62. J. Alongi, R.A. Carletto, F. Bosco, F. Carosio, A. Di Blasio, F. Cuttica, V. Antonucci, M. Giordano, G. Malucelli, "Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics", Polym. Degrad. Stab. 99, 111-117. **2014**.
63. F. Carosio, A. Di Blasio, F. Cuttica, J. Alongi, G. Malucelli, "Flame retardancy of polyester and polyester–cotton blends treated with caseins", Ind. Eng. Chem. Res. 53, 3917-3923. **2014**.
64. S. Chang, R.P. Slopek, B. Condon, J.C. Grunlan, "Surface coating for flame-retardant behavior of cotton fabric using a continuous layer-by-layer process", Ind. Eng. Chem. Res. 53, 3805-3812. **2014**.

How to cite this article:

M. Parsamanesh, S. Shekarrizb, A review of Methods and Materials Used for Surface Modification of Textiles in Order to Create a Flame Retardant Property with Emphasis on Cellulosic Fibers, *J. Stud. Color world*, 11, 4(2021), 33-48.

DOR: 20.1001.1.22517278.1400.11.4.3.7