

## پیشرفت‌های اخیر در پوشش‌های سل-ژل و لایه به لایه برای پارچه‌های پنبه‌ای مقاوم در برابر شعله

معصومه پارسامنش<sup>۱</sup>، شهلا شکرریز<sup>۲\*</sup>

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

پوشش‌های سطح مهندسی‌شده برای حفاظت پنبه در برابر آتش، به دلیل سهولت استفاده و اثربخشی آنها در جلوگیری از انتشار شعله و بهبود مقاومت در برابر قرار گرفتن در معرض شار حرارتی تابشی در حال افزایش است. در این زمینه، دو رویکرد اصلی در مهندسی سطح به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند، یعنی پوشش‌های مشتق شده از سل-ژل و ساختارهای لایه به لایه. از دیگر سو، این روش‌ها هر دو قادر به ارائه پارچه‌های اصلاح‌شده با ویژگی‌های برجسته مقاوم در برابر شعله هستند. با توجه به ترکیب دستورالعمل‌های سل-ژل و نوع لایه‌های رسوب داده‌شده در ساختارهای لایه به لایه، می‌توان روش‌های اصلاح چندمنظوره (به‌عنوان مثال آب‌گریز، روغن‌گریز، خودتمیز شونده، ضدباکتری، هدایت الکتریکی و غیره) را طراحی کرد. از این رو، این مقاله با هدف بحث در مورد پیشرفت‌های اخیر در رابطه با هر دو استراتژی سل-ژل و ساختارهای لایه به لایه، برجسته‌سازی محدودیت‌های فعلی، چالش‌ها و پیشرفت‌های احتمالی نگاشته شده‌است. به‌علاوه، تلاش شده‌است به مرور اجمالی از کارهای انجام شده در این زمینه پرداخته شود.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۲

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۰۳/۳۰

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.6.1

### واژه‌های کلیدی:

تأخیر در شعله‌وری

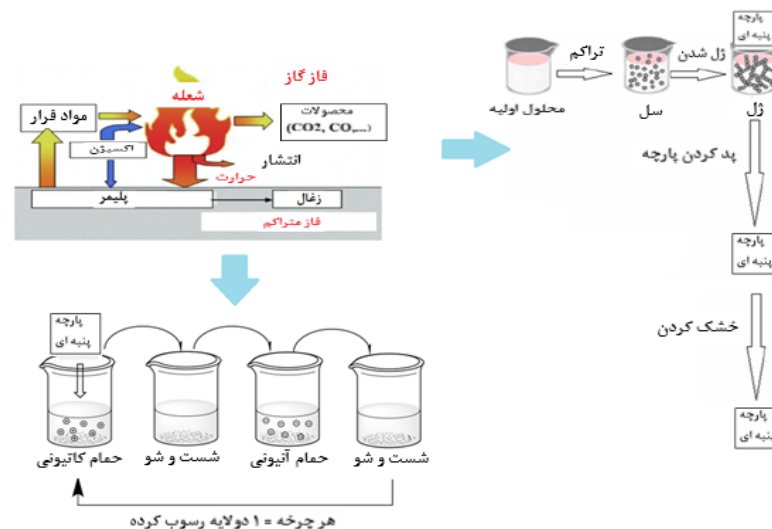
پنبه

سل-ژل

لایه به لایه

سوختن

مهندسی سطح



\*Corresponding author: shahlashekarriz@aut.ac.ir

## Recent Advances in Sol-gel and Layer-by-layer Coatings for Flame-retardant Cotton Fabrics

Massumeh Parsamanesh<sup>1, 2</sup>, Shahla Shekariz<sup>2</sup>

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, Tehran, P. O. Box: 1591634311, Tehran, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 20-02-2022

Accepted: 12-06-2022

Available online: 20-06-2022

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.6.1

### Keywords:

Flame Retardancy

Cotton

Sol-Gel

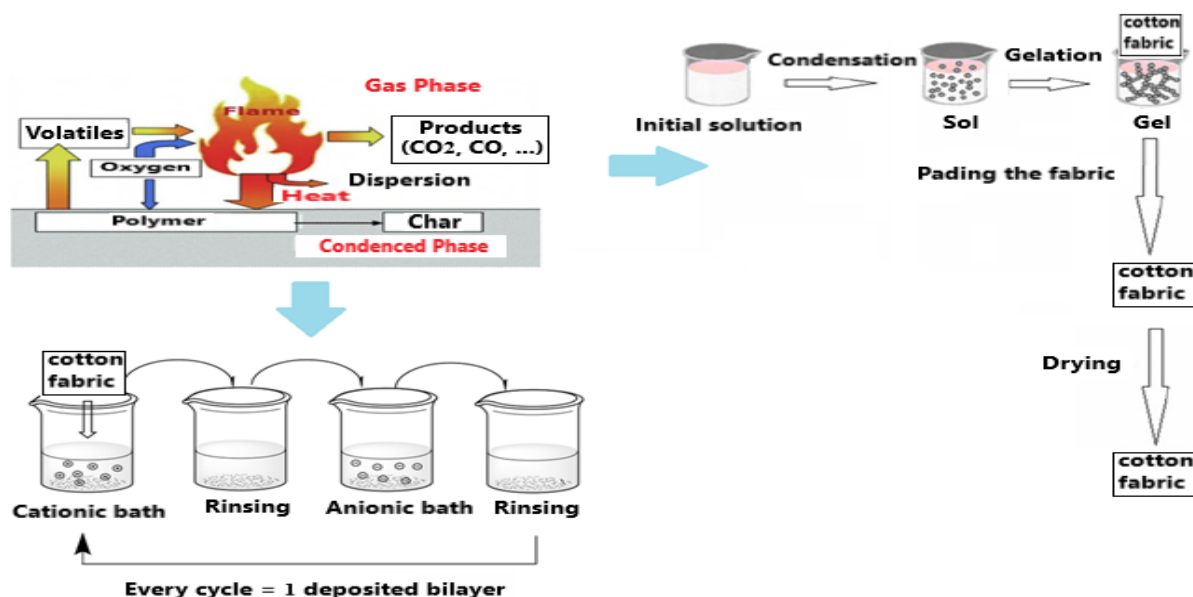
Layer By Layer

Combustion

Surface Engineering

### ABSTRACT

Surface-engineered coatings for the fire protection of cotton are being increasingly used thanks to the ease of application of the coatings and their effectiveness in preventing flame propagation and improving resistance to irradiative heat flux exposure. Two main approaches have been extensively investigated in this context, namely sol-gel derived coatings and layer-by-layer assemblies. On the other hand, these approaches can provide treated fabrics with outstanding flame-retardant features. Notwithstanding, according to the composition of the sol-gel recipes and the type of deposited layers in layer-by-layer assemblies, it is possible to design multifunctional (for example, hydrophobic, oil repellent, self-clean, anti-bacterial, electrically conductive, etc.) treatments. Therefore, this review discusses recent advances concerning both sol-gel and layer-by-layer strategies, highlighting current limitations, open challenges, and possible advances. In addition, an attempt has been made to give a brief overview of the works done in this field.



\*Corresponding author: [shahlashekariz@aut.ac.ir](mailto:shahlashekariz@aut.ac.ir)

## ۱- مقدمه

به‌طور کلی، اشتعال پذیری زیاد الباف 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 به راحتی 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 (مواد ضدآتش)، 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 فیزیکی که هنگام فعال شدن مواد ضدآتش وجود دارند، محصولات تجاری در دسترس و دارای اثربخشی بالایی هستند [۱، ۲].

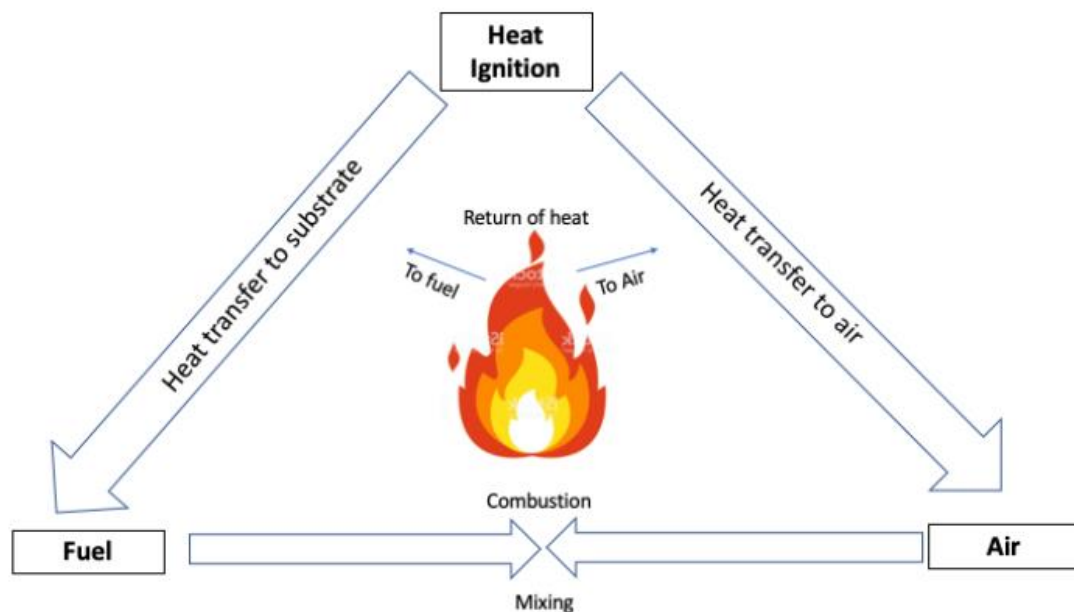
به‌طور کلی، احتراق شعله‌ور یک واکنش اکسایشی "ساده" است که در فاز گاز با حضور اکسیژن (یا هوا) که توسط اتمسفر اطراف ماده سوزاننده تأمین می‌شود، رخ می‌دهد. مواد تخریب‌کننده باعث تولید گونه‌های قابل‌احتراق گازی می‌شوند که با اکسیژن اتمسفر مخلوط می‌شوند، از این‌رو یک فرآیند احتراق را آغاز می‌کنند که به دلیل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

ترکیب شیمیایی و ساختار مواد ضدآتش نقش مهمی در تعیین نحوه عملکرد مواد ضدآتش در فاز تغلیظ شده یا گاز دارد. علاوه بر این، تأخیر در شعله‌وری کلی به‌شدت با ساختار و ریخت‌شناسی سامانه مقاوم در برابر شعله و همچنین با رفتار حرارتی و آتش‌سوزی

آن مرتبط است [۳، ۴، ۱].

برای یک عملکرد مؤثر در برابر شعله، همه مواد ضدآتش 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 آنها می‌تواند مورد بهره‌برداری قرار گیرد. برای توده پلیمرها، مواد ضدآتش با استفاده از روش‌های مختلف می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد: به‌ویژه، ترکیب در مذاب پلیمر اغلب مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد [۶].

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، الباف 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 تأخیرانداز شعله هستند، اصلاح کرد. بدین منظور می‌توان از خطوط آغشته‌سازی/رمق‌کشی صنعتی موجود در دسترس 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 در برابر آتش را ارائه می‌دهد [۷، ۸].



شکل ۱: یک چرخه احتراق خود پایدار (یعنی مثلث آتش‌سوزی امان) برای مواد قابل اشتعال [۵].

Figure 1: A self-sustaining combustion cycle (i.e., Emman's fire triangle) for flammable materials [5].

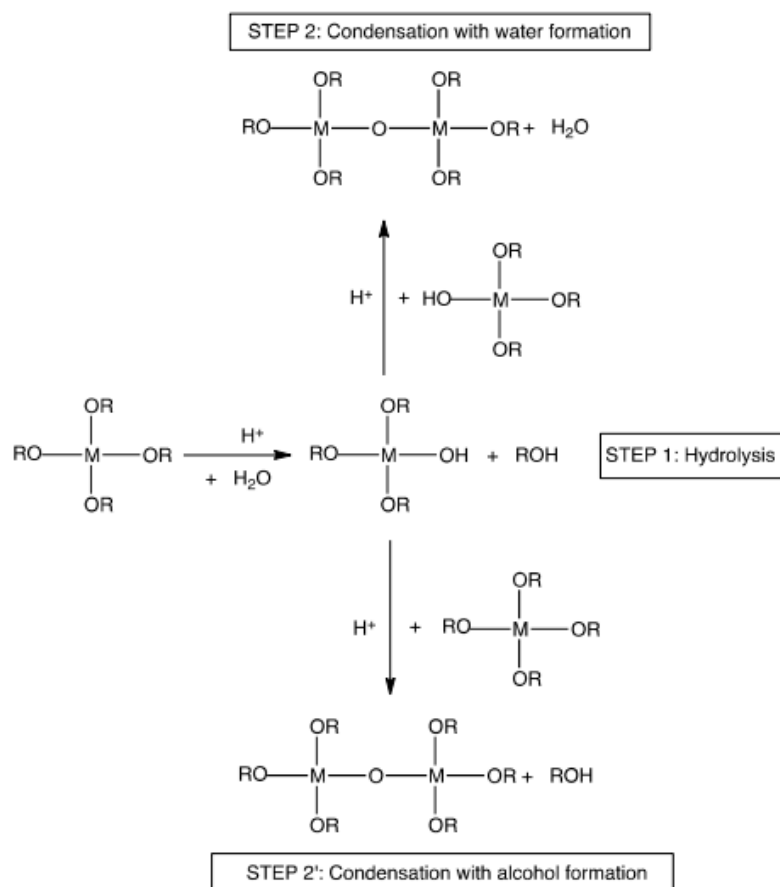
امکان محدود شود. از این طریق می‌توان واکنش‌های پیرولیز را محدود کرد که به نوبه خود، ممکن است به نفع شکل‌گیری مواد فرار قابل احتراق باشد. اصلاح با مواد ضدآتش نباید دوام، نرمی زبردست، رنگ‌پذیری، زیبایی‌شناسی و حتی ظاهر خارجی پارچه را تحت تأثیر قرار دهد [۵].

## ۲- کاربرد رویکرد سل-ژل برای پارچه‌های پنبه‌ای مقاوم در برابر شعله

از نقطه نظر کلی، استراتژی سل-ژل از پیش‌سازهای واکنشی، یعنی آلکوکسیدهای (شبه) فلزی، در آبکافت و واکنش‌های تراکم پی‌درپی استفاده می‌کند. در شرایط اسیدی ملایم (pH در حدود ۵-۵.۵)، همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، پیش‌ساز ابتدا توسط مولکول‌های آب آبکافت می‌شود.

نکته قابل توجه این است که تمام این روش‌های سطحی از مزیت حضور مواد تاخیرانداز شعله در 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 به خوبی محافظت شود. علاوه بر این، طراحی هر نوع ماده تاخیرانداز شعله برای منسوجات باید شرایط زیر را داشته باشد:

- گرمایی 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 قابل احتراق را محدود کند. این برای ادامه احتراق نامطلوب است. علاوه بر این، ممکن است از اثر تورم<sup>۱</sup> تأمین‌شده توسط اصلاح با مواد تاخیرانداز شعله بر اساس ساختار شیمیایی و ترکیب افزودنی مواد ضدآتش بهره‌برداری شود.
- حرارتی که دوباره به سمت منسوج هدایت می‌شود باید تا حد



شکل ۲: واکنش‌های سل-ژل در شرایط اسیدی (M = (شبه) فلز) [۵]

Figure 2: Schematic representation of sol-gel reactions taking place in acidic conditions (M = (semi) metal) [5].

علاوه بر این، یک رویکرد "نامتعارف" دیگر از ترکیب (به‌عنوان مثال، یک استراتژی پخت دوگانه) یک پلیمری شدن نوری با یک عملیات حرارتی متعاقب به‌منظور انجام واکنش‌های سل-ژل استفاده می‌کند. از این طریق می‌توان پوشش هیبریدی آلی-معدنی تأخیرانداز شعله که مستقیماً منسوج را با مایع که حاوی مونومرها / الیگومرهای آلی و پیش‌سازهای آلکوکسی آغشته می‌کند، به دست آورد [۱۲].

ویژگی‌های اصلی رویکرد سل-ژل که روی پارچه‌ها اعمال می‌شود به شرح زیر است:

- این یک فرآیند شیمیایی است که مولکول‌های با وزن مولکولی کم (مانند آب و الکل) را به‌عنوان محصول جانبی در طی واکنش‌های تراکم تولید می‌کند.
- از آنجاکه در این روش از مواد شیمیایی با تأثیر زیست‌محیطی بالا استفاده می‌شود، تأثیر کلی زیست‌محیطی نیز زیاد است.
- اصلاحات سل-ژل با استفاده از دستگاه‌های صنعتی آغشته‌سازی/رمق‌کشی که در دسترس هستند، وجود دارد. بنابراین، آن‌ها با روش‌های موجود برای تکمیل منسوج سازگار هستند، از این‌رو نیازی به طراحی و ساخت دستگاه‌های جدید نیست.
- نرمی زیردست معمولاً خوب است، اگرچه می‌تواند با استفاده از پیش‌سازهای آلکوکسی که دارای زنجیرهای طولانی و انعطاف‌پذیر آلکیل هستند، بهبود یابد.
- پارچه‌های اصلاح‌شده با سل-ژل معمولاً در برابر چرخه‌های شستشو، مقاوم هستند. به‌ویژه بستر سلولزی، که عامل‌های هیدروکسیل آن‌ها می‌توانند با موفقیت در واکنش‌های تراکمی برای پیوند کووالانسی پوشش سل-ژل به مواد زیرین مورد استفاده قرار گیرند.
- بسته به ساختار و ترکیب پیش‌سازهای سل-ژل، غالباً می‌توان پوشش‌های چندمنظوره طراحی کرد که نه تنها دارای ویژگی‌های ضدشعله‌اند، بلکه از دیگر خصوصیات مطلوب نیز برخوردار هستند. در بند بعدی پیشرفت‌های مربوط به اصلاحات سل-ژل انجام‌شده بر روی پنبه مورد بحث قرار گرفته است. به‌طور خاص، پوشش‌های مختلف حاصل، به سه گروه تقسیم می‌شوند، یعنی: کاملاً معدنی، دوپ شده با فسفر و یا نیتروژن، و سامانه‌های هیبریدی آلی و معدنی.

## ۲-۱- پوشش‌های کاملاً غیرمعدنی سل-ژل روی پنبه

این سامانه‌ها برای اولین بار به‌منظور به دست آوردن خاصیت تأخیر در شعله‌وری در پنبه مورد استفاده قرار گرفتند. به‌طور خاص، TEOS به‌عنوان پیش‌ساز سیلیکایی مورد استفاده قرار گرفت و یک پوشش نازک را روی بستر سلولزی ایجاد کرد. لایه سرامیکی حاصل ۱- به‌منظور افزایش پایداری حرارتی پارچه، همان‌طور که در آزمون‌های

به‌عنوان یک نتیجه، گروه‌های M-OH (که در آن M یک اتم (شبه) فلزی مانند Si, Zn یا Al است) تشکیل می‌شوند. سپس، تحت تأثیر واکنش‌های تراکم بعدی با سایر گروه‌های آلکوکسی (تشکیل الکل‌ها به‌عنوان محصولات جانبی) یا سایر گروه‌های هیدروکسیل (تشکیل آب را به‌عنوان محصول جانبی) رخ می‌دهد. به این ترتیب، با توجه به ساختار آلکوکسیدهای (شبه) فلزی، یک شبکه سه‌بعدی کاملاً معدنی و یا هیبریدی آلی-معدنی به دست می‌آید. یکی از مهم‌ترین مزایای روش سل-ژل امکان انجام واکنش در دمای محیط یا نزدیک به آن است. با این حال، در برخی موارد، اصلاح حرارتی می‌تواند برای سرعت بخشیدن به سینتیک واکنش‌های درگیر، با موفقیت به کار رود. با انجام این کار، می‌توان زمان کلی مورد نیاز برای دستیابی به ۱۰۰ درصد فرآیند سل-ژل را کاهش داد. شیمی این فرآیند مهندسی سطح شامل استفاده از آلکوکسیدهای (شبه) فلزی مختلف است. اگرچه متداول‌ترین آلکوکسیدهای (شبه) فلزی معمولاً شامل تترا متوکسی سیلان<sup>۱</sup> (TMOS)، تترا اتوکسی سیلان<sup>۲</sup> (TEOS)، ایزوپروپوکسید آلومینیم<sup>۳</sup> و تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم<sup>۴</sup> است، می‌توان تعداد پیش‌سازهای مناسب را که شامل ترکیبات حاوی گروه‌های آلی (مثل حلقه‌های آلیفاتیک یا آروماتیک، زنجیره‌های هیدروکربن اشباع‌شده و غیره) و ساختارهای پیچیده که دارای گروه‌های آلی هستند (مانند حلقه‌های آروماتیک یا آلیفاتیک، واحدهای هیدروکربن و غیره) هستند گسترش داد، و در نتیجه شبکه‌های سه‌بعدی هیبریدی آلی و معدنی ایجاد کرد.

از دیدگاه سینتیک، چندین عامل ممکن است بر شکل‌گیری ساختار سه‌بعدی تأثیر بگذارد. در میان آن‌ها، ساختار شیمیایی پیش‌ساز(ها)، نسبت پیش‌ساز به آب، دما، pH و افزودن احتمالی کمک حلال‌ها (معمولاً اتانل به‌منظور حل کردن پیش‌سازهای آلکوکسی در آب) به محلول سل قابل ذکر است [۹].

اگرچه اصلاحات پوششی سل-ژل قادر به تقویت مقاومت در برابر شعله پارچه‌های اصلاح‌شده هستند، اما ضخامت ناکافی آن ممکن است برای تأمین محافظت حرارتی مطلوب، کافی نباشد. به‌عنوان یک نتیجه، فرآیندهای سل-ژل اغلب با ترکیب فازهای اکسیدی درجا و سایر تاخیراندازهای شعله انجام می‌شوند. به این ترتیب، می‌توان از حداقل اثرات مشترک یا در برخی موارد از اثرات هم‌افزایی بین دو مؤلفه استفاده کرد [۱۰]. برای این منظور، همان‌طور که بعداً توضیح داده می‌شود، بسیار معمول است که دستورالعمل‌های سل-ژل را که حاوی مواد تاخیرانداز شعله بر پایه نیتروژن و (یا) فسفر است، طراحی کنیم [۱۱].

<sup>1</sup> Tetramethoxysilane

<sup>2</sup> Tetraethoxysilane

<sup>3</sup> Aluminum Isopropoxide

<sup>4</sup> Titanium Tetraisopropoxide

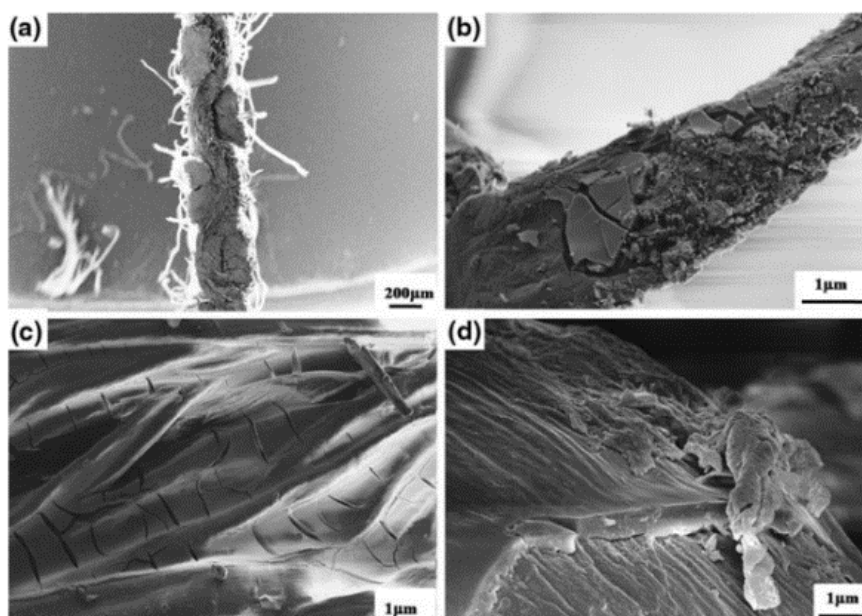
پیک سرعت انتشار حرارت (حدود ۱۵ درصد) نشان داد، از این رو محافظ حرارتی ارائه شده توسط لایه سرامیکی به جای تشکیل گازهای قابل اشتعال به نفع دهیدراسیون پنبه است، و درعین حال، یک زغال آروماتیک پایدار را ایجاد می‌کند [۱۴].

همین‌طور، بررسی اثر نوع گروه‌های قابل آبکافت شدن بر ویژگی‌های کلی تأخیر در شعله‌وری بستر سلولزی مفید است. برای این منظور، سه پیش‌ساز مختلف، یعنی TEOS، TMOS، و TBOS<sup>۱</sup> که به ترتیب حاوی گروه‌های متوکسی، اتوکسی و بوتوکسی هستند، برای طراحی پوشش‌های سیلیکایی مشتق شده از سل-ژل استفاده شد (زمان آبکافت برای تمام نمونه‌ها ۱۰ دقیقه بود) [۱۵]. آزمایش‌های پخش شعله عمودی، به وضوح تأثیر نوع گروه آلکوکسی که برای تشکیل پوشش سیلیکایی به کار رفته است، را بر روی باقی‌مانده در انتهای آزمایش و سرعت سوختن نشان داد (شکل ۴).

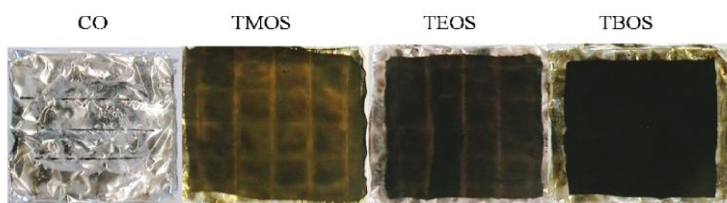
<sup>۱</sup> Tetrabutylorthosilicate

گرماسنجی ارزیابی می‌شود، و ۲- برای افزایش زمان احتراق (TTI) و کاهش پیک سرعت انتشار گرما (pkHRR) ایجاد شد، و باقی‌مانده متراکم و منسجم را در پایان آزمایش‌های گرماسنجی مخروطی برجای گذاشت.

همان‌طور که قبلاً گفته شد، مقاومت در برابر شعله پوشش‌های حاصل از سل-ژل به شدت با ساختار آن‌ها و همچنین با شرایط آزمایش انتخاب شده برای انجام واکنش‌های آبکافت و تراکم مرتبط است. بنابراین، لازم است اثرات عوامل مختلف آزمایشگاهی، از جمله دما، زمان، ساختار پیش‌ساز آلکوکسی، و نسبت مولی پیش‌ساز آب به‌طور کامل بررسی شود [۱۳]. نتایج اصلی این کار به وضوح نشان می‌دهد که بالاترین خواص مهارکننده شعله زمانی حاصل می‌شود که TMOS به‌عنوان پیش‌ساز مورد استفاده قرار می‌گیرد و اصلاح سل-ژل در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت و نسبت مولی آب به TMOS ۱:۱ انجام می‌شود (زمان آبکافت ۱۰ دقیقه است). در شکل ۳ تصاویر SEM نمونه ذکر شده قابل مشاهده است. آزمایش احتراق اجباری اثربخشی پوشش سیلیکای رسوب داده را در کاهش



شکل ۳: میکروگراف FESEM نمونه پنبه‌ای اصلاح شده بهینه دارای پیش‌ساز TMOS با بزرگنمایی‌های مختلف [۱۳].  
Figure 3: FESEM micrographs of optimum treated cotton sample containing TMOS at different magnifications [13].



شکل ۴: باقیمانده پارچه پنبه‌ای اصلاح شده با پیش‌سازهای آلکوکسی سیلان مختلف بعد از آزمون احتراق [۱۵].  
Figure 4: Cotton fabric residues modified with different alkoxy silane precursors after combustion test [15].

سرامیکی، پوشش‌های بر پایه سیلیکا بالاترین بازده تأخیر در شعله‌وری را روی پنبه نشان داده‌اند. به‌ویژه، در آزمون‌های احتراق اجباری حدود ۵۶ درصد افزایش در زمان احتراق و همچنین ۲۰ درصد کاهش در پیک نرخ انتشار حرارت در مقایسه با پارچه اصلاح‌نشده مشاهده شد. علاوه بر این، صرف‌نظر از عملکرد ضعیف تأخیر در شعله‌وری، بالاترین مقاومت در برابر سایش برای آلومینا و تیتانیا سنتز شده به روش سل-ژل روی پارچه پنبه‌ای مشاهده شد. بر اساس این نتایج امیدوارکننده، تصمیم بر این شد تا تأثیر حضور میکرو ذرات آلومینا یا نانو ذرات آلومینای جاسازی‌شده در شبکه سل-ژل سیلیکا بررسی شود. در حقیقت، آلومینا یک اکسید سرامیکی شناخته‌شده است که می‌تواند در ترکیب با مواد مقاومت به سایش را بهبود بخشد. صرف‌نظر از اندازه ذرات  $Al_2O_3$  مورد استفاده، هر دو ویژگی مقاومت در برابر شعله و سایش برای پنبه اصلاح‌شده بهبود می‌یابد. با توجه به ویژگی اول، آزمون پخش شعله افقی کاهش قابل توجهی (حدود ۴۵٪) در زمان کلی سوختن برای پارچه اصلاح‌شده با سیلیکا-آلومینا نشان می‌دهد، و هم‌زمان در پایان آزمون، باقی‌مانده‌ای متراکم و منسجم بر جای می‌گذارد (زمان آبکافت در این مطالعه نیز ۱۰ دقیقه بود) [۱۷].

## ۲-۲- پوشش‌های سل-ژل دوپ شده با فسفر روی پنبه

سامانه‌های سل-ژل دوپ شده با فسفر به‌گونه‌ای طراحی شده‌اند که توانایی تأخیر در شعله‌وری را با کیفیت بالا در پارچه‌های اصلاح‌شده و بهره‌برداری از اثرات هم‌افزایی یا حداقل اثرات مشترک در حین تشکیل پوشش روی پارچه دارند [۱۰]. به‌طور خاص، فرمول‌بندی‌های سل-ژل از مزایای ترکیب با گونه‌های حاوی فسفر و یا فسفرانیتروژن بهره می‌برند [۲۶-۱۸].

سه امکان مختلف برای طراحی و به دست آوردن پوشش‌های سل-ژل دوپ شده با فسفر وجود دارد: اول، استفاده از پیش‌سازهای آلکوکسی با عامل‌های فسفات یا سیلان (یعنی استفاده از محصول آغازین "همه در یک پکیج") عملی است. روش دیگر، استفاده از مخلوط پیش‌سازهای آلکوکسی سیلان با منابع اسید فسفریک است. و در نهایت، می‌توان از سامانه‌های حاوی فسفر و نیتروژن که با پیش‌سازهای آلکوکسی سیلان ترکیب شده‌اند استفاده کرد.

به‌عنوان یک نتیجه از فرآیند سل-ژل، پوشش‌های دوپ شده با فسفر حاصل، عملکردی مضاعف دارند. اول، هنگامی که پنبه اصلاح‌شده در معرض شار گرمای تابشی یا شعله قرار می‌گیرد، اثر محافظت حرارتی نشان می‌دهند. سپس، آن‌ها به سمت تشکیل باقیمانده سرامیک / کربن ناشی از فعال‌سازی منبع اسید فسفریک می‌روند، که در عوض موجب آب‌زدایی زیر لایه سلولزی می‌شود. برای استراتژی اول مراجع مثال‌های زیادی را شرح می‌دهند.

صراحتاً، بهترین عملکرد با TMOS (۴۸ درصد وزنی باقی‌مانده نهایی)، سپس TEOS (۳۵ درصد وزنی باقی‌مانده نهایی) و در آخر با تترابوتیل اورتوسیلیکات (۱۰ درصد وزنی باقی‌مانده نهایی) به دست آمد. طبقه‌بندی مشابهی در آزمون‌های گرماسنجی مخروطی به دست آمد. به‌عبارت‌دیگر، هرچه طول زنجیره پیش‌ساز کوتاه‌تر باشد، عملکرد کلی آتش‌سوزی بهتر خواهد بود.

در ادامه این پژوهش، اثر تعداد عامل‌های قابل آبکافت موجود در پیش‌ساز آلکوکسی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور پوشش‌های تأخیر انداز شعله مشتق شده از TEOS با ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان<sup>۱</sup> (APTMS)، تری اتوکسی (اتیل) سیلان<sup>۲</sup> (TEES)، و ۲-بیس (تری اتوکسی سیلان) اتان<sup>۳</sup> (bTESB)، دی اتوکسی (متیل) فنیل سیلان<sup>۴</sup> (DEMPhS)، و ۱-۴-بیس (تری اتوکسی سیلیل) بنزن<sup>۵</sup> (bTESB) [۱۵]. این ترکیبات به دلیل تعداد عامل‌های اتوکسی (از دو تا برای DEMPhS تا شش برای bTESB) یا وجود حلقه‌های آروماتیک، ساختارهای شیمیایی مختلفی را نشان می‌دهند.

چندین خروجی با استفاده از آزمون گرماسنجی مخروطی به دست می‌آید. به‌ویژه:

- هنگامی که تعداد محدودی از گروه‌های قابل آبکافت (به‌عنوان مثال، بیش از ۳) در پیش‌سازهای آلکوکسی حضور داشته باشند، عوامل حرارتی حاصل شبیه به TEOS می‌شوند، اما مقادیر عوامل دود برای آن‌ها بیش‌تر است. علاوه بر این، در پایان آزمایش‌های گرماسنجی مخروطی باقیمانده‌های نازکی به دست آمد. برعکس، بقایای منسجم و ضخیم‌تر با جایگزین کردن گروه‌های آمینه (APTMS) با زنجیره‌های آلکیل (TEES) به دست می‌آیند.
- استفاده از bTESE در فرمول‌بندی‌های سل-ژل باعث افزایش اشتعال پنبه شد. در مقابل، استفاده از bTESB مانع از سوختن پنبه حتی پس از ۱۰ برنامه شعله (به مدت زمان ۵ ثانیه) می‌شود. طبق این پژوهش، تأثیر نوع (شبه) فلزهای پیش‌سازهای سل-ژل مورد بررسی قرار گرفت، مقایسه ویژگی‌های تأخیر در شعله پوشش‌های سیلیکایی (مشتق شده از TEOS) با آلومینا، تیتانیا یا همتهای زیرکونیا؛ که به ترتیب از پیش‌سازهای آلومینیم ایزوپروپیلات، تترا اتیل اورتو تیتانات و تترا اتیل اورتو زیرکونات به روش سل-ژل مشتق شده‌اند، صورت گرفت (زمان آبکافت برای تمامی نمونه‌ها ۱۰ دقیقه بود) [۱۶]. در بین سامانه‌های مختلف

<sup>1</sup> 3-Aminopropyl Trimethoxysilane

<sup>2</sup> Triethoxy(ethyl) silane

<sup>3</sup> 1,2-Bis(triethoxysilyl) ethane

<sup>4</sup> Diethoxy(methyl) phenylsilane

<sup>5</sup> 1,4-Bis(triethoxysilyl) benzene

هم‌افزایی با اصلاح پنبه با پوشش‌های سل-ژل سیلیکا همراه با منابع اسید فسفریک مانند نانو پلاکت‌های ZrP، آلومینیم فسفینات یا مخلوطی از آلومینیم فسفینات، ملامین پلی (فسفات) و اکسید روی و بور نیز حاصل شد [۱۹]. افزایش قابل توجه در زمان احتراق (به ترتیب از ۱۴ به ۴۰ ثانیه، برای پارچه‌های پنبه‌ای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده) در آزمون‌های گرماسنجی مخروطی مشاهده شد. علاوه بر این، شاخص محدودکننده اکسیژن بالایی (به‌عنوان مثال، ۳۰ درصد) برای پارچه اصلاح‌شده با ۵ درصد وزنی ترکیبات فسفر در ترکیب با یک پیش‌ساز آلکوکسی، با توجه به بستر سلولزی اصلاح‌نشده (۱۹ درصد) به دست آمد.

به‌تازگی، پنبه به روش سل-ژل با (۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل) دی اتیلن تری آمین و اسید فنیل فسفونیک<sup>۵</sup> اصلاح شد. آزمون‌های شعله در مقیاس کوچک که با احتراق در سطح و لبه پارچه، مطابق با استاندارد EN ISO 15025 انجام شد، خاصیت خود خاموش شونده‌گی پارچه‌ها را نشان داد (شکل ۵) [۲۷].

به‌منظور دستیابی به پارچه پنبه‌ای خود خاموش‌شونده یک پیش‌ساز سل-ژل حاوی N، P، Si، و یعنی (۳ گلیسیدیلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح‌شده با ان- فسفونومیل) اسید ایمینو دی استیک<sup>۶</sup> (PGPTES)، همراه با TEOS آبکافت و متراکم شد (زمان آبکافت در این مطالعه ۳ ساعت بود) [۲۸]. جدا از خاصیت خود خاموش‌شونده‌گی، پوشش‌های سیلیکای دوپ شده در زمان احتراق افزایش و در سرعت آزادسازی گرما، پیک میزان انتشار گرما و مقدار انتشار کلی گرما کاهش نشان دادند و مقدار باقیمانده زیادی (۲۶ درصد) در آزمون‌های احتراق اجباری بر جای گذاشتند.

اخیراً، یک ترکیب سیلوکسان حاوی فسفر، یعنی ۲،۲-دی متیل-۱،۳- پروپان دی ال- (۳- تری اتوکسی سیلان پروپیل) فسفورآمیدات<sup>۷</sup>، سنتز و با استفاده از روش سل-ژل بر روی پارچه‌های پنبه‌ای، اعمال شد. آزمون‌های اشتعال‌پذیری افزایش قابل توجهی در شاخص محدودکننده اکسیژن (از ۱۸ به ۳۰/۱ درصد به ترتیب برای بستر سلولزی اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با سل-ژل) نشان داد. علاوه بر این، همان‌طور که توسط آزمون‌های پخش شعله عمودی تأیید شده است، پنبه اصلاح‌شده خود خاموش شونده است و هیچ‌گونه شعله سرخ و پس شعله در آن مشاهده نمی‌شود و طول زغال در پایان آزمون کم‌تر از ۱۵ سانتی‌متر است.

یکی از مقالات پیش‌تاز در مورد استفاده از دی اتیل فسفاتو اتیل تری اتوکسی سیلان<sup>۱</sup> (پیش‌ساز آلکوکسی سیلان با ترکیب گروه‌های فسفات) برای دستیابی به پوشش‌های هیبرید آلی / معدنی P-Si مقاوم در برابر شعله است. به‌طور کلی، از یک روش چندمرحله‌ای برای ایجاد ۱-۶ لایه روی سطح استفاده شد (زمان آبکافت در این مطالعه ۶۰ دقیقه بود) [۱۸]. آزمون‌های گرماسنجی مخروطی انجام‌شده بر روی پارچه‌های اصلاح‌شده، کاهش قابل توجهی در زمان احتراق (یعنی حدود ۴۳- درصد) نشان می‌دهد: به‌طور خاص، مقادیر زمان شعله‌وری به ترتیب برای پنبه خالص و پنبه اصلاح‌شده با ۱، ۳ و ۶ لایه برابر با ۱۱۶، ۶۶، ۶۲ و ۸۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. علاوه بر این، لایه‌های رسوب داده موجب کاهش کل دود تولیدشده از ۲۶ مترمربع بر مترمربع برای پنبه اصلاح‌نشده به ۲۰، ۱۵ و ۶ مترمربع بر مترمربع برای به ترتیب پارچه‌های اصلاح‌شده با ۱، ۳ و ۶ لایه شدند. این یافته‌ها به‌وضوح نشان می‌دهد که پوشش‌های هیبریدی طراحی‌شده ویژگی کاهش دود خوبی دارند.

با توجه به این تحقیق، یک مرحله پیش-آبکافت پیش‌ساز آلکوکسی انجام می‌شود تا امکان بهینه‌سازی بیشتر در طراحی پوشش‌های هیبریدی فراهم شود. در حقیقت می‌توان قابلیت شستشوی پارچه‌های اصلاح‌شده را افزایش داد که قادر به تحمل تا پنج چرخه شستشو که طبق استاندارد ISO6330 انجام‌شده است، باشند [۲۳].

سپس دی اتیل فسفاتو اتیل تری اتوکسی سیلان<sup>۲</sup> (DPTES) با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان<sup>۳</sup> (APTES)، در حضور رزین بر پایه ملامین (به‌عنوان منبع نیتروژن)، به‌منظور دستیابی به اثر هم‌افزایی، ترکیب شدند [۲۴]. پوشش‌های به‌دست‌آمده از ویژگی تشکیل زغال بالایی برخوردار هستند، همان‌گونه که باقیمانده‌های زیاد (۴۲ و ۳۸ درصد وزنی به ترتیب برای اصلاح با APTMS / DPTES و DPTES / MR) در انتهای آزمایش‌های گرماسنجی در اتمسفر هوا مشهود است.

هنگامی که رزین با N,N,N',N',N'',N''-hexakis-methoxymethyl-triazine-2,4,6-triamine جایگزین شد، باقیمانده‌های موجود در هوا افزایش (دستیابی به حدود ۷۰ درصد وزنی) یافتند [۲۴]. محاسبه عوامل تأثیر هم‌افزایی لوین [۱۰] برای نشان دادن حضور افزودنی (در پوشش‌های هیبریدی سیلیکای دوپ شده با فسفر و نیتروژن) یا هم‌افزایی (در پوشش‌های هیبریدی سیلیکای دوپ شده با فسفر و ترکیب‌شده با ۱- هیدروکسی اتان ۱، ۱- دی فسفونیک اسید<sup>۴</sup>) مجاز است.

<sup>5</sup> 3- Trimethoxysilylpropyl diethylenetriamine and phenyl phosphonic acid

<sup>6</sup> 3-Glycidyloxypropyl trimethoxysilane modified N-(phosphonomethyl) iminodiacetic acid

<sup>7</sup> 2, 2- Dimethyl -1, 3- propanediol- (3'-triethoxysilanepropyl) phosphoramidate

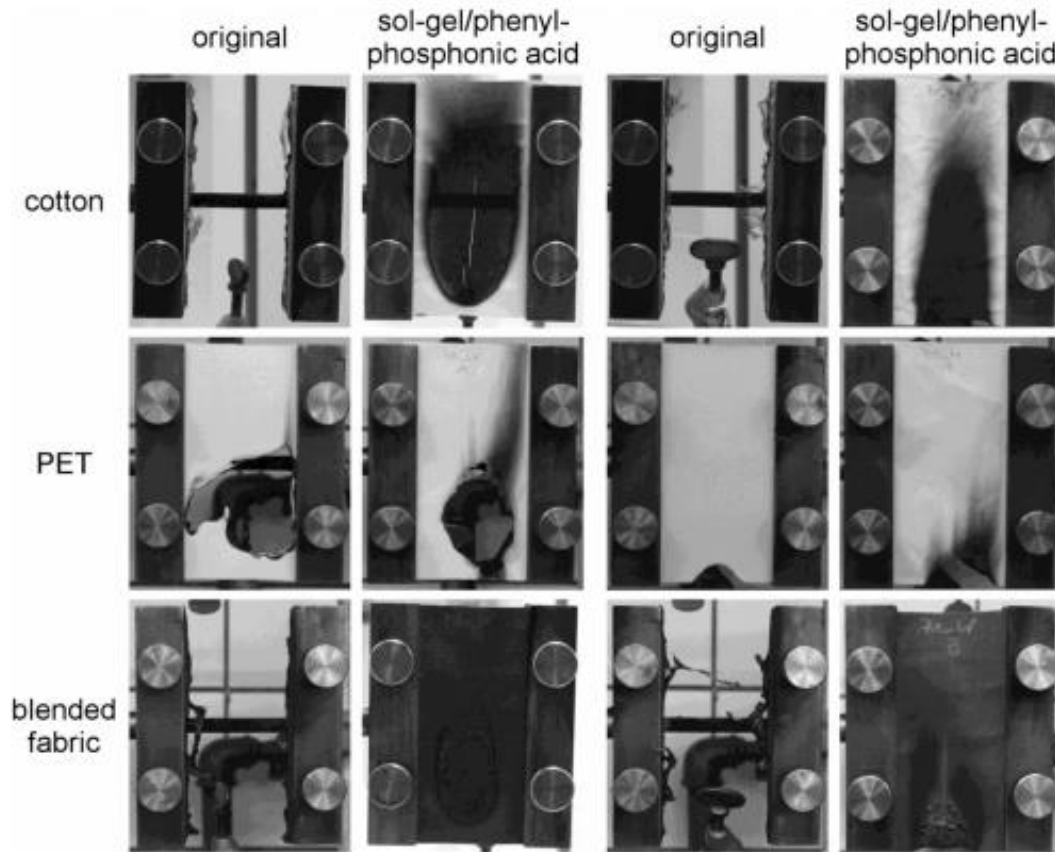
<sup>1</sup> Diethyl phosphatoethyl triethoxysilane

<sup>2</sup> Diethyl phosphatoethyl triethoxysilane

<sup>3</sup> 3-Aminopropyl trimethoxysilane

<sup>4</sup> 1-Hydroxyethane 1,1-Biphosphonic Acid





شکل ۵: تصاویر باقی‌مانده پارچه‌های مختلف اصلاح شده و اصلاح نشده پس از آزمایش شعله با احتراق سطحی (ستون ۱ و ۲) و احتراق لبه (ستون ۳ و ۴) طبق استاندارد EN ISO 15025. پوشش سل-ژل بر اساس TRIAMO (۱) و اسید فنیل فسفونیک (۲) با بالاترین غلظت (۱ مول در لیتر) [۲۷].

**Figure 5:** Images of the different treated and original fabric residues after flame tests with surface ignition (1st and 2nd column) and edge ignition (3rd and 4th column) according to EN ISO 15025. The sol-gel coating was based on TRIAMO (1) and phenylphosphonic acid (2) of highest concentration (1 mol/l) [27].

می‌شود. این پوشش با توجه به ساختار مونومرها / الیگومرهای آلی بکار رفته، معمولاً از انعطاف‌پذیری و ثبات شستشویی برخوردار است. علاوه بر این، فازهای سرامیکی تشکیل شده درجا مسئول افزایش پایداری حرارتی، و همچنین ویژگی‌های ضدشعله ارائه‌شده توسط بستر سلولزی [۳۰-۳۲]، که با حضور قسمت آلی پوشش‌های طراحی شده، تحت تأثیر قرار نمی‌گیرند، است.

اولین کار راه‌گشا در مورد پنبه شامل فرمول‌بندی‌های اکریلیک پخت‌شونده با اشعه ماوراءبنفش در مقادیر مختلف TMOS (از ۳۰ تا ۸۰ درصد وزنی)، در حضور متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MEMO)، به‌عنوان عامل اتصال است. به‌عنوان یک نتیجه شبکه هیبرید آلی-معدنی سه‌بعدی به دست می‌آید [۱۲]. آزمون‌های اشتعال‌پذیری انجام‌شده در جهت افقی نشان داد در پارچه‌های اصلاح‌شده با سل حاوی ۶۰ درصد وزنی TMOS میزان سوختن کاهش یافته، و همچنین باقی‌مانده در پایان آزمایش‌ها افزایش می‌یابد، اگرچه نمونه‌ها خود خاموش‌شده نمی‌شوند. علاوه بر این، آزمایش‌های احتراق اجباری در شار گرمای تابشی ۳۵ کیلووات بر

به‌علاوه، عملکرد عالی تشکیل زغال پوشش سل-ژل رسوب شده با استفاده از باقیمانده زیاد (یعنی ۲۰ درصد) که در انتهای آزمون‌های گرماسنجی مخروطی مشاهده شد، تأیید گردید [۲۹].

### ۳-۲- پوشش‌های سل-ژل هیبرید آلی-معدنی روی پنبه

همان‌طور که در بالا بحث شد، با طراحی پوشش‌های هیبرید آلی-معدنی و بهره‌گیری از فرآیند پخت دوگانه، می‌توان پارچه‌های پنبه‌ای با ویژگی تأخیر در شعله‌وری ارائه داد. به‌طور خاص، مونومرها و یا الیگومرهای واکنشی، در حضور عامل پیونددهنده، یعنی مولکولی با عامل‌های الکوکسی و پیوندهای دوگانه واکنشی (معمولاً گروه‌های اکریلیک و متاکریلیک) اضافه می‌شوند. در نتیجه عامل اتصال‌دهنده می‌تواند با هر دو مونومر یا الیگومر آلی و پیش‌ساز آلكوکسی اتصال ایجاد کند. با انجام این کار، یک واکنش پلیمری شدن ناشی از نور یا حرارت مونومرها / الیگومرهای آلی را تغییر داده، و با یک اصلاح حرارتی جهت انجام واکنش‌های سل-ژل همراه است. به‌عنوان یک نتیجه، یک پوشش هیبریدی آلی-معدنی روی بستر سلولزی تشکیل

پوشش هیبریدی در پنبه خاصیت ابر آگریزی ایجاد کرد، که زاویه تماس بسیار بالای آب (بیشتر از ۱۶۰ درجه) آن را تأیید می‌کند. به تازگی، در یک دستورالعمل سل ژل TEOS و اسید فیتیک به منظور ترکیب اثرات سرامیک (فاز سیلیکا) با یک پیش‌ساز آلکوکسی و تشکیل زغال توسط اسید فیتیک، ترکیب شدند. در واقع مولکول اسید فیتیک حاوی شش گروه فسفات است که پس از قرار گرفتن در معرض یک شار گرما یا شعله، تجزیه شده و باعث واکنش‌های آب‌دابی بستر سلولز می‌شوند، بنابراین به نفع تشکیل زغال و محدود کردن تولید گازهای قابل احتراق و فرار پیش می‌روند [۳۷]. به طور کلی، پارچه‌های اصلاح شده دارای افزودنی خشک ۱۶ درصد وزنی، همراه با نسبت ۳۰:۷۰ TEOS: اسید فیتیک در آزمون شعله عمودی خود خاموش شونده هستند. علاوه بر این، برای این فرمول بندی، کاهش قابل توجهی از میزان آزادسازی گرما (۳۶ درصد)، از پیک سرعت انتشار گرما (۷۴ درصد)، و کل گرمای آزاد شده (۳۹ درصد) در آزمون‌های گرماسنجی مخروطی مشاهده شد همچنین، در پایان آزمایش‌های باقی مانده نهایی افزایش قابل توجهی (حدود ۲۶ درصد) داشت و متراکم و منسجم بود. با این حال، ثبات شستشوی پارچه‌های اصلاح شده با سل-ژل کاملاً محدود است، چراکه در نتیجه از بین رفتن جزئی پوشش هیبریدی آن‌ها تا حدودی ویژگی‌های ضد شعله خود را از دست می‌دهند.

روش مشابهی اخیراً توسط چنگ<sup>۲</sup> و همکارانش ارائه شده است [۳۸]. که یک پوشش هیبریدی از TEOS و فیتیک اسید در حضور آلجینات سدیم روی پنبه طراحی کردند. با توجه به آزمون وزن‌سنجی حرارتی<sup>۳</sup> پوشش هیبریدی ایجاد شده موجب بهبود پایداری حرارتی پنبه می‌شود. علاوه بر این، پارچه‌های اصلاح شده، علاوه بر خود خاموش شوندگی در آزمون‌های پخش شعله عمودی، در عوامل حرارتی و دود نیز در آزمون‌های گرماسنجی مخروطی بهبود نشان دادند.

### ۳- کاربرد رویکرد لایه به لایه (LbL) برای

#### پارچه‌های پنبه مقاوم در برابر شعله

پس از ۱۰-۱۵ سال پیشرفت قابل توجه، استفاده از روش LbL توسط محققان دانشگاهی و صنعتی همچنان ادامه داشته و شناخته شده است، چراکه این روش امکان ترکیب تعداد تقریباً نامحدودی از اجزای با اندازه مولکولی مختلف و با کارکردهای مختلف فراهم می‌کند و اجازه طراحی پوشش‌های متناسب با ضخامت بسیار محدود را می‌دهد و می‌تواند در بستر زیرین بدون تأثیر بر خواص توده ماده، خواص منحصربه‌فردی ایجاد کند [۳۹-۴۱].

مترمربع انجام شد، پوشش‌های هیبریدی تشکیل شده باعث افزایش زمان احتراق و باقی مانده‌ی نهایی در مقایسه با پارچه اصلاح نشده، شدند.

تری گلیسیدیل ایزوسیانورات اکریلات با آسپیریلات و تری (آکریلولوکسی اتیل) فسفات به عنوان اجزای اصلی فرمول بندی پخت دوگانه روی پنبه اعمال شدند [۳۳]. آزمون‌های گرما سنجی احتراقی مقیاس میکرو<sup>۱</sup> نشان داد که پیک میزان آزادسازی گرما، ظرفیت آزادسازی گرما و کل حرارت احتراق پارچه‌های اصلاح شده کاهش می‌یابد.

اخیراً، پوشش هیبرید آلی-معدنی برای پارچه‌های پنبه‌ای با خاصیت آب‌گریزی و تأخیر در شعله‌وری طراحی شد [۳۴]. بدین منظور، در ابتدا آمونیم دی هیدروژن فسفات و / یا گوانیدین کربنات همراه با آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان در پوشش سل-ژل گنجاندید شدند. سپس، یک پلی سیلوکسان یا یک سیلان دارای عامل فلئور به عنوان اصلاح کننده فرمول بندی تاخیرانداز شعله به کار گرفته شد، در نتیجه پارچه‌ای با خاصیت ابر آگریزی ارائه داد. ترکیبات تاخیرانداز شعله موجود در فرمول بندی هم‌افزایی خاصیت هم‌افزایی داشته، و منجر به افزایش معنی‌دار در مقادیر شاخص محدودکننده اکسیژن (که در مقایسه با پنبه اصلاح نشده (۱۸ درصد) به ۷۱ درصد رسید) و کاهش قابل توجهی در بیشینه میزان آزادسازی گرما (۹۰ درصد) که توسط آزمون‌های گرماسنجی احتراقی در مقیاس میکرو ارزیابی شده بود، شد.

فرآیندهای سل-ژل با حضور آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان و فنیل فسفونیک دی کلرید به منظور تهیه پارچه پنبه‌ای دارای پوشش هیبرید آلی-معدنی تاخیر انداز شعله انجام شد [۳۵]. آزمون‌های پخش شعله عمودی و گرماسنجی احتراقی در مقیاس میکرو برای ارزیابی پارچه‌های اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفتند. به طور خاص، پوشش‌های سل-ژل خود خاموش شونده‌اند. این یافته بر اساس لایه عایق حرارتی سرامیکی تشکیل شده روی بستر سلولزی است.

اخیراً، روش سل-ژل برای تهیه پارچه‌های مقاوم در برابر شعله و ابرآب‌گریز مورد استفاده قرار گرفته است [۳۶]. بدین منظور، TEOS با پلی دی متیل سیلوکسان دارای گروه انتهایی هیدروکسیل و آمونیم پلی فسفات مخلوط شد. محلول حاصل با استفاده از یک فرآیند غوطه‌وری، روی پارچه اعمال می‌شود، و یک پوشش هیبرید پلی دی متیل سیلوکسان-سیلیکا، با چسبندگی خوب به بستر زیرین، و با ثبات در برابر چرخه‌های شستشو تشکیل می‌گردد. پارچه‌های اصلاح شده در آزمون‌های پخش شعله عمودی به خود خاموش شوندگی رسیده و باعث ایجاد زغال متراکم و منسجمی می‌شوند. علاوه بر این، تشکیل قسمت‌های پلی دی متیل سیلوکسان در داخل

<sup>2</sup> Cheng

<sup>3</sup> Thermogravimetric Analyses

<sup>1</sup> Microscale Combustion Calorimetry

سطح، لایه‌های پیوند شده با برهم‌کنش الکترواستاتیک به دست آورد.

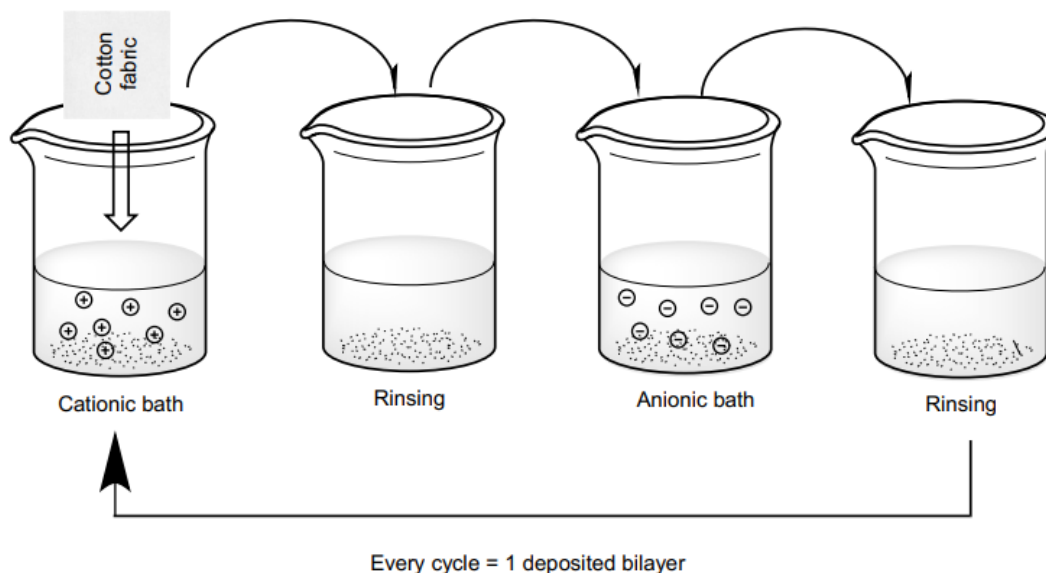
با این وجود، به‌غیر از برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، امکان ایجاد پیوند هیدروژنی [۵۱، ۵۰] و پیوند کووالانسی [۵۳، ۵۲] شکل‌گیری استریو کمپلکس [۵۵، ۵۴] یا حتی برهم‌کنش‌های دهنده / پذیرنده نیز وجود دارد [۵۶].

همان‌طور که در مراجع علمی توضیح داده شده است، ترکیبات LbL را می‌توان از مواد بسیار متفاوتی از جمله کلئیدهای فلزی یا اکسیدی [۶۰-۵۷]، سیلیکات‌های لایه‌ای [۶۳-۶۱]، یا پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی یا آنیونی [۶۶-۶۴] تهیه کرد.

این اجزای LbL را می‌توان با توجه به یک نقطه ایزو الکتريک آن‌ها ترکیب کرد، که نشان‌دهنده pH ای است که در آن پلی‌الکترولیت‌ها یا ذرات (نانو) دارای تعداد برابر بار مثبت و منفی هستند (یعنی شارژ خالص صفر). بنابراین، تنظیم pH محلول‌های آبی / سوسپانسیون‌ها موجب بهبود وارونگی بارهای الکتريکی شده، و در نتیجه: (۱) استفاده از ترکیبات لایه‌ای یکسان برای مجامع مختلف روی بستر سلولزی زیرین را گسترش می‌دهد و (۲) ضخامت لایه‌های جذب‌شده روی سطح را تغییر می‌دهد [۴۳، ۴۲].

با توجه به خاصیت تأخیر در شعله‌وری، روش LbL خصوصیات جالبی نشان می‌دهد. اول، بسته به ترکیب لایه‌های مونتاژ شده، می‌توان پارچه‌های پنبه‌ای با ویژگی‌های چندمنظوره علاوه بر مقاومت در برابر آتش تهیه کرد: به‌طور خاص، بستر سلولزی ممکن است آب‌گریز شده، هادی الکتريسیته شده یا حتی ضدباکتری گردد.

به‌طور کلی، فرآیند لایه به لایه از یک بار الکتريکی ضعیف که روی بستر وجود دارد، بهره می‌برد، که معمولاً منفی است. بنابراین، بستر به ترتیب با محلول‌های رقیق‌شده در آب یا سوسپانسیون‌های حاوی پلی‌الکترولیت یا ذرات میکرو تا نانو اصلاح می‌شود. طرح‌واره کلی این روش در شکل ۶ قابل مشاهده است. از این طریق می‌توان یک نانو ساختار ایجاد کرد که معمولاً از چند (۱ تا ۵ یا ۱۰) لایه ساخته می‌شود، اگرچه امکان ایجاد بیش از ۵۰ لایه نیز وجود دارد. مونتاژ LbL می‌تواند از روش‌های مختلفی از قبیل غوطه‌وری (اولین روش مورد استفاده) یا پاشش بهره‌برداری کند. حالت دوم در مقیاس بزرگ‌تر (یعنی پیلت / صنعتی) مناسب‌تر است، در حالی که اولی بیشتر در مقیاس آزمایشگاهی استفاده می‌شود. با توجه به تنظیمات شرایط آزمایشی (مانند pH [۴۳، ۴۲]، دمای رسوب‌دهی [۴۴]، استحکام یونی [۴۵]، شستشو و خشک‌کردن [۴۶] بین دو مرحله رسوب‌گذاری، زمان جذب [۴۷] و نوع بستر انتخاب‌شده (پلاستیک، فلزات، چوب و غیره) و هم‌چنین نوع لایه رسوب داده [۴۹، ۴۸]، مدت‌زمان هر مرحله پاشش یا غوطه‌وری از چند ثانیه تا چند دقیقه متغیر است. به‌طور خاص، عملیات شستشو و خشک‌کردن می‌تواند برای از بین بردن مواد اضافی که در بستر رسوب داده‌اند (که ممکن است به خوبی نجسبیده باشند) و برای طولانی کردن طول عمر حمام‌های ذرات / پلی‌الکترولیت‌ها و جلوگیری از آلودگی احتمالی آن‌ها در مراحل مختلف رسوب‌گذاری توسط محلول‌ها / سوسپانسیون‌های با بار مخالف، استفاده شود. در نتیجه، می‌توان با بهره‌برداری از بارهای مخالف توسط رسوب‌پی‌درپی لایه‌ها روی



شکل ۶: طرح فرآیند غوطه‌وری لایه به لایه (LbL) (اولین رسوب) که، با استفاده از پلی‌الکترولیت / سوسپانسیون با بار الکتريکی متضاد، بر روی پارچه پنبه‌ای، انجام می‌شود [۵].

Figure 6: Scheme of the layer-by-layer (LbL) dipping process (first two depositions) carried out on a cotton fabric, using two polyelectrolytes/suspensions that are oppositely electrically charged [5].

LbL کاهش زمان پس فروزش و سرعت سوختن را نشان دادند. در پایان آزمایش‌های بافت و شکل الیاف مجزا حفظ می‌شوند، بنابراین مشاهده می‌شود که یک عملکرد محافظتی خوب توسط دو-لایه‌های رسوب داده‌شده روی پارچه زیرین صورت می‌گیرد.

### ۳-۲- ساختارهای لایه به لایه متورم شونده

امکاناتی که توسط ساختارهای لایه به لایه کاملاً معدنی ارائه می‌شود، از طریق طراحی سامانه‌های متورم شونده روی پارچه‌های پنبه‌ای، بهبود یافته است. از این طریق می‌توان از اثر محافظ حرارتی با استفاده از مجموعه‌ای از خصوصیات تشکیل زغال که توسط ترکیبات متورم شونده ارائه می‌شود به پوششی با چندین کارایی دست یافت.

به‌طور خاص، اولین پژوهش که ترکیبی از مونتاژ دو-لایه‌های فسفات سدیم (به‌عنوان یک منبع اسید) و پلی (آلیل آمین) (که به‌عنوان یک منبع کربن یا عامل دمیدن استفاده می‌شود) روی پنبه انجام شد [۷۲]. برای پارچه‌های اصلاح‌شده به روش LbL، امکان استفاده از یک گرماسنج مخروطی با شار گرمای تابشی ۳۵ کیلووات بر مترمربع وجود ندارد. علاوه بر این، اصلاح سطح همان‌طور که آزمون شعله عمودی تأیید می‌کند، پارچه‌ای با خاصیت خود خاموش شونده می‌دهد.

به‌جای استفاده از یک ساختار دو-لایه متورم شونده، ساختارهای پیچیده‌تری از طریق ترکیبات پلی(دی آلیل دی متیل آمونیم کلراید)/ پلی (اسید اکریلیک)/ پلی (دی آلیل دی متیل آمونیم کلراید)/ آمونیم پلی فسفات در یک ساختار چهار-لایه روی پنبه طراحی شدند. به‌طور کلی، با توجه به آزمون شعله افقی، پنج چهار-لایه موجب ایجاد خاصیت خود خاموش‌شوندگی در بستر سلولزی می‌شوند [۷۳].

اخیراً، اصلاحات LbL متورم شونده از طریق طراحی فرمول‌بندی‌های جدید نظیر درشت مولکول‌های زیستی متورم شونده یا درشت مولکول‌های زیستی در ترکیب با لایه‌های متورم شونده مورد بررسی قرار گرفتند. این استراتژی راهی به‌سوی توسعه ساختارهای LbL با تأثیر زیست‌محیطی کم گشوده است.

در ابتدا، کیتوسان (منبع کربن) با اسید فیتیک (منبع اسید) در یک ساختار دولایه روی پنبه اعمال شدند. پارچه‌های خود خاموش شونده در آزمون پخش شعله عمودی به‌راحتی از طریق تنظیم pH محلول‌های غوطه‌وری به دست آمدند. به‌طور کلی، دو مقدار برای pH انتخاب شده و بررسی گردید:  $pH=4$  ساختار لایه‌ای نازک‌تر با ۶۶ درصد وزنی اسید فیتیک ارائه می‌دهد، در حالی که  $pH=6$  لایه‌هایی ضخیم‌تر با درصد وزنی کم‌تر از منبع اسید (۴۸ درصد وزنی) ارائه می‌دهد. در همه موارد پنبه اصلاح‌شده در آزمون پخش شعله عمودی

بخش‌های بعدی پیشرفت‌های مربوط به تأخیر در شعله‌وری پنبه به روش LbL را در طی ۱۰ سال گذشته خلاصه می‌کند. به‌ویژه، استفاده از ساختارهای کاملاً معدنی تا ساختارهای هیبرید آلی-معدنی و سپس ساختارهای متورم در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرند.

### ۳-۱- ساختارهای لایه به لایه کاملاً معدنی روی پنبه

اولین بار در سال ۲۰۱۱ پوششی با بیشینه با ۲۰ دو-لایه از سیلیکای پوشش داده‌شده با آلومینا (با بار مثبت و اندازه ذرات ۱۰ نانومتر) و نانو ذرات سیلیکا (با بار منفی و اندازه ذرات ۱۰ تا ۴۰ نانومتر) روی پنبه اعمال شد. بدین منظور از روش غوطه‌وری استفاده شد. با توجه به آزمایش‌های پخش شعله عمودی بیست دو-لایه در پارچه‌های اصلاح‌شده خاصیت خود خاموش‌شوندگی ایجاد کردند. علاوه بر این، مونتاژ LbL آزمون‌های گرماسنجی مخروطی نشان دادند که زمان احتراق افزایش می‌یابد [۶۷].

مرحله بعدی نیازمند جایگزینی فرآیند غوطه‌وری با روش پاشش است که به‌صورت افقی یا عمودی انجام می‌شود و ساختارهای مشابه سیلیکایی را تشکیل می‌دهد. مشخص شد که اسپری افقی در پوشش دهی بستر سلولزی از فرآیند عمودی مؤثرتر است و پوششی همگن و یکنواخت ارائه می‌دهد. در نتیجه، ساختارهای ایجادشده توسط پاشش افقی بهترین رفتار را در آزمایش‌های احتراق اجباری نشان می‌دهند، و این ساختارهای سرامیکی موجب کاهش گرمای آزادشده کلی و پیک میزان آزادسازی گرما شده و هم‌زمان باقی‌مانده نهایی در پایان آزمایش‌ها را افزایش می‌دهد [۶۹، ۶۸].

رفتار آموغوتریک آلومینا با تنظیم pH سوسپانسیون‌های آبی آن، امکان جایگزینی نانو ذرات سیلیکا با نانو ذرات آلومینای ۵۰ نانومتری را از نظر الکتریکی دارای بار متضاد هستند، فراهم می‌کند. پوشش‌های ایجادشده روی پنبه که موجب تأخیر در شعله‌وری آن می‌شوند، مقاومت کششی و انتقال پرتو فرابنفش را نیز افزایش می‌دهند [۷۰].

بعدها، ساختارهای لایه به لایه کاملاً معدنی جدید، بر پایه نمک‌های سیلیسیکونئوکسان الیگومری چندوجهی (POSS®) ساخته شد و روی پارچه‌های پنبه‌ای اعمال گردید. ابتدا پوشش‌های دو-لایه ساخته‌شده از اکتا تترا متیل آمونیم POSS (با بار منفی، POSS (-)) و اکتا آمونیم POSS (با بار مثبت، POSS (+)) به روش غوطه‌وری روی بستر سلولزی قرار گرفتند. بعلاوه، اکتا آمونیم POSS با یک الیگومر آمینو پروپیل سیلیسیکونئوکسان جایگزین گردید [۷۱]. همان‌طور که با استفاده از آزمون گرماسنجی جریان احتراق پیرولیز ارزیابی شد، پارچه‌های اصلاح‌شده تشکیل زغال خوبی داشتند و باقیمانده نهایی بالا (۱۲ درصد وزنی) مشهود است. علاوه بر این، آزمون‌های شعله عمودی برای نمونه‌های اصلاح‌شده با روش

خود خاموش شونده است [۷۴].

به دنبال این پژوهش، کیتوسان و اسید دئوکسی ریبونوکلوئیک (DNA) با ساختاری دو-لایه روی پنبه اعمال شدند. این نخستین نمونه از یک ساختار با پایه زیستی است، جایی که یک سامانه شبیه سامانه متورم شونده، DNA، با موفقیت در فرمول پوشش LbL مقاوم در برابر شعله مورد بررسی قرار گرفت [۷۵]. با توجه به ساختار شیمیایی، درشت مولکول‌های زیستی دارای تمام اجزای سامانه‌های متورم شونده هستند [۷۶]. به‌خصوص، DNA شامل واحدهای دئوکسی ریبوز (به‌عنوان منبع کربن)، همراه با گروه‌های فسفات (منبع اسید) و پایه‌های حاوی نیتروژن (یعنی آدنین، گوانین، سیتوزین و تیمین که به‌عنوان عوامل دمنده عمل می‌کنند) است. در آزمون‌های پخش شعله افقی، مشخص شد که مجموعه‌های ساخته‌شده از ۲۰ دو-لایه، پنبه اصلاح‌شده با خاصیت خود خاموش شونده را ارائه می‌دهند. علاوه بر این، در طول آزمون شعله افقی سرعت سوختن کم شد [۷۷]. درنهایت، این ساختار موجب کاهش ۴۰ درصدی یک سرعت آزادسازی گرما در آزمون احتراق اجباری که در ۳۵ کیلووات بر مترمربع انجام می‌شود، گردید.

به‌تازگی، مشتقات کیتین نظیر کیتوسان (کیتین استیله‌زدایی‌شده) و کیتین فسفات به‌منظور دستیابی به نوع دیگری از ساختار لایه به لایه پایه زیستی روی پنبه به‌کاربرده شدند [۷۸]. به‌طور خاص، طبق آزمون پخش شعله عمودی، ساختاری با ۲۰ دو-لایه به پارچه خاصیت خود خاموش‌شوندگی می‌دهد. آزمون‌های گرماسنجی جریان احتراق پیرولیز نشان دادند که از طریق کاهش حرارت آزادشده کلی و پیک میزان آزادسازی حرارت، تأخیر در شعله‌وری نمونه‌ها بهبود می‌یابد.

جفت شدن کیتوسان اصلاح‌شده با اسید هیپوفسفوریک (با بار الکتریکی منفی) با پلی‌اتیلن ایمین (با بار الکتریکی مثبت) ساختار LbL خاصی روی پنبه ایجاد می‌کند، که علاوه بر عملکرد خوب در برابر آتش دارای ثبات شست‌وشویی قابل قبولی نیز هست [۷۹]. این امر با استفاده از فرآیند ایجاد اتصالات عرضی با جنیپین<sup>۱</sup>، که یک اتصال‌دهنده عرضی دوعاملی محلول در آب است و از میوه‌های باغی به دست می‌آید، انجام می‌شود. با توجه به باقی‌مانده نهایی در پایان آنالیزهای وزن‌سنجی حرارتی، ساختارهای ایجادشده تمایل به تشکیل زغال منسجم و متراکم دارند، به‌علاوه، طبق آزمون پخش شعله افقی، برای پارچه‌های اصلاح‌شده حداقل با ۱۰ دو-لایه خاصیت خود خاموش‌شوندگی به دست می‌آید. درنهایت، آزمون‌های گرماسنجی جریان احتراق پیرولیز ظرفیت پوشش LbL طراحی‌شده را نشان می‌دهند موجب کاهش قابل توجه پیک میزان آزادسازی گرما (۷۳ درصد) و گرمای آزادشده کلی (۸۰ درصد) در مقایسه با پارچه

<sup>1</sup> Genipin

اصلاح‌نشده، می‌گردد.

**۳-۳- ساختارهای هیبریدی آلی- معدنی لایه به لایه روی پنبه**  
در اینجا هدف بهره‌گیری از روش لایه به لایه جهت پیوند لایه‌های معدنی با مولکول‌های آلی و در نتیجه تشکیل ساختارهای هیبریدی آلی-معدنی روی پنبه است. در نتیجه، محافظ حرارتی ایجادشده توسط لایه‌های معدنی می‌تواند با همتایان آلی خود که دارای خاصیت تشکیل زغال هستند ترکیب شود که گاه منجر به اثر هم‌افزایی می‌شود.

اولین نمونه از این نوع پوشش روی پنبه با ساختار هیبریدی ساخته‌شده از پلی (اسید اکریلیک) و نانو پلاکت‌های مونتموریلونیت با عامل‌های آمین ساخته‌شده‌اند [۸۰]. این ترکیب به‌طور قابل توجهی باعث کاهش میزان سوختن در آزمون‌های شعله افقی می‌شود. علاوه بر این، پس از احتراق، تشکیل زغال متورم در نزدیکی نانو پلاکت‌های مونتموریلونیت دارای عامل آمینی موجب بهبود خاصیت متورم شوندگی ساختار طراحی‌شده می‌شود.

سپس، به‌منظور دستیابی به تأخیر در شعله‌وری و ابر آب‌گریزی، یک فرآیند غوطه‌وری LbL با ساختار هیبریدی پلی (اتیلن ایمین) شاخه‌دار، آمونیم پلی فسفات و ترکیب سیلیکا @ پلی دی متیل سیلوکسان فلئوئورینه روی پنبه انجام شد [۸۱]. پنبه اصلاح‌شده با LbL دارای آب‌گریزی بالایی است و مقادیر زاویه تماس ایستا در حدود ۱۵۸ درجه است، و در نتیجه خاصیت خود تمیز شوندگی و ضدخزه بالایی دارد. علاوه بر این، خاصیت خود خاموش‌شوندگی، همان‌طور که در آزمون پخش شعله عمودی ارزیابی شد، برای همه بسترهای اصلاح‌شده با LbL به دست آمد. به‌علاوه، خاصیت تشکیل زغال ساختارهای رسوب داده با تشکیل باقیمانده منسجم و متراکم اثبات گردید، که به دلیل اثر هم‌افزایی ترکیبات آلی و معدنی پوشش هیبریدی است. درنهایت، آزمون‌های گرماسنجی جریان احتراق پیرولیز کاهش قابل توجهی در گرمای آزادشده کلی و پیک میزان آزاد شدن گرما در پارچه اصلاح‌شده نسبت به نمونه خام نشان می‌دهد.

به‌تازگی، پلی‌اتیلن ایمین با اکسیدهای گرافن فسفریله سنتز شده با یک استراتژی تک‌مرحله‌ای روی پارچه‌های پنبه‌ای پیوند داده شد و باعث ایجاد ساختار دو-لایه گردید. به‌طور خاص، تأثیر فسفردار کردن اکسید گرافن بر رفتار حریق ۵ و ۱۰ پوشش دو-لایه در مقایسه با نانو فیله‌های اصلاح‌نشده حاوی همان ساختار مورد بررسی قرار گرفت [۸۲]. لازم به یادآوری است که ساختار هیبریدی آلی-معدنی موجب ایجاد خاصیت متورم‌شوندگی می‌گردد، چراکه گروه‌های فسفات موجود در اکسید گرافن اصلاح‌شده است که می‌تواند به‌عنوان منابع اسید در نظر گرفته شود، بنابراین تمایل به آب‌زدایی بستر سلولزی (یعنی منبع کربن) داشته و زغال پایدار تشکیل می‌دهند که به‌عنوان یک محافظ عمل می‌کند. سپس،

پارچه‌های پنبه‌ای اصلاح‌شده پوشش داده شد. به این ترتیب، می‌توان بستر سلولز را آب‌گریز (زاویه تماس آب در حدود ۱۴۲ درجه) کرده و تأخیر در شعله‌وری را بهبود بخشید. به‌طور خاص، در مورد دوم، پارچه‌های اصلاح‌شده با روش LbL در آزمون‌های پخش شعله عمودی خود خاموش‌شونده شدند و مقادیر بالایی از شاخص محدودکننده اکسیژن (۲۸.۲ درصد) را نسبت به پنبه اصلاح‌نشده (۱۸ درصد) نشان دادند.

#### ۴- نتیجه‌گیری و دیدگاه‌ها

این مقاله بدون شک مزایای به‌دست‌آمده از استفاده از دو استراتژی مهندسی سطح یعنی روش سل-ژل و لایه به لایه را برای تهیه پارچه‌های پنبه‌ای با ویژگی‌های ضد شعله به‌خوبی نشان داده است. پیشرفت‌هایی که با استفاده از پوشش‌های سل-ژل مقاوم در برابر شعله یا ساختارهای لایه به لایه حاصل می‌شود، به‌خوبی از ارتقا این روش‌ها در زمینه نساجی پشتیبانی می‌کند. علاوه بر این، فرصت ایجاد خواص چندمنظوره به بسترهای پنبه‌ای بر اساس دستورالعمل‌های سل-ژل یا ترکیبات LbL، امکان استفاده بالقوه از دو استراتژی مهندسی سطح، حتی برای استفاده در مقیاس صنعتی را گسترش می‌دهد. با این حال، برخی محدودیت‌هایی که امکان استفاده کامل از روش‌های سل-ژل و LbL 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 دستورالعمل‌های سل-ژل حاوی مواد شیمیایی است، و برخی از آن‌ها دارای تأثیرات زیست‌محیطی بالایی هستند، جدیدترین تحقیقات روی پیش‌سازهای 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 زبردست) پارچه اصلاح‌شده تأثیر بگذارد. در این زمینه، به‌ویژه برای آن دسته از کاربردها (مانند پوشاک) که برای آن راحتی پارچه لازم است، انتخاب پیش‌سازهای مناسب سل-ژل حاوی زنجیره‌های قابل انعطاف آلیفاتیک همراه با احیا مناسب پوشش خشک روی بستر سلولز ممکن است راه‌حلی برای این مسئله باشد [۸۶]. در حقیقت با انجام این کار می‌توان ضخامت پوشش سل-ژل را به حداقل رساند، درعین حال از تجمع آن در داخل و مابین پارچه خودداری کرد. بنابراین، استفاده از فرآیندهای سل-ژل همراه با اثرات هم‌افزایی بالقوه ترکیبات با تاثیر زیست‌محیطی کم (مانند فسفر و نیتروژن) بسیار امیدوارکننده به نظر می‌رسد، مشروط بر اینکه ویژگی‌های اصلی پارچه، مانند راحتی الیاف طبیعی، یا عملکرد فنی پارچه‌های مصنوعی حفظ شود. توسعه مقیاس صنعتی مهم‌ترین مسئله‌ای است که در حال

گروه‌های آمینو لایه‌های پلی‌اتیلن آمین می‌توانند به‌عنوان عوامل دمنده عمل کرده و به تورم سامانه در معرض شعله یا منبع گرمای تابشی کمک کنند. با توجه به آزمون SEM، اکسید گرافن سفردارنده نسبت به نانو پرکننده اصلاح‌نشده، سازگاری بهتری با آب نشان می‌دهد، بنابراین منجر به شکل‌گیری یک ساختار همگن‌تر روی پنبه شده و طبق آزمون‌های پخش شعله و احتراق اجباری عملکرد بهتری در مقابل آتش دارد.

اخیراً، نانو ذرات سیلیکا با ترکیب اسید فیتیک و پلی‌اتیلن آمین با ساختار لایه‌لایه‌ای هیبرید آلی-معدنی به روش غوطه‌وری استفاده شده‌اند [۸۳]. اشتعال‌پذیری پارچه‌های اصلاح‌شده توسط آزمون‌های شاخص محدودکننده اکسیژن (LOI) و پخش شعله عمودی ارزیابی شد. در مقایسه مستقیم پنبه اصلاح‌نشده و پنبه اصلاح‌شده با هفت دو-لایه افزایش قابل‌توجهی در شاخص محدودکننده اکسیژن (به ترتیب ۱۸ در مقابل ۳۳/۷ درصد) و همچنین خاصیت خود خاموش‌شوندگی نمونه‌های اصلاح‌شده نشان داد. علاوه بر این، آزمون‌های گرماسنجی مخروطی نشان دادند که ساختارهای رسوب داده موجب کاهش کل گرمای آزادشده (۵۲ درصد) و پیک میزان آزادسازی گرما (حدود ۷۵ درصد) پارچه می‌شود. در نهایت، قابل توجه است که کاربرد این پوشش‌های هیبریدی بر رفتار مکانیکی کلی (یعنی نرمی و زبردست) ماده نساجی تأثیر نمی‌گذارد.

یکی دیگر از کارهای اخیر عملکرد چندمنظوره ارائه‌شده توسط ساختارهای اسید فیتیک / پلی‌اتیلن آمین در حضور نانوسیم‌های نقره را مورد بررسی قرار داده است. نانوسیم نقره برای به دست آوردن شبکه‌های رسانای الکتریکی روی سطح پنبه انتخاب شده است [۸۴]. به‌طور خاص، وجود ۷/۵ درصد وزنی از نانوسیم‌های نقره که در ساختار حاصل از هشت دو-لایه قرار گرفته‌اند، نه تنها ویژگی‌های خود خاموش‌شوندگی را برای بستر سلولزی فراهم می‌کند، بلکه موجب ایجاد هدایت الکتریکی بالا (حدود ۲۴۱۵ S/m) و جلوگیری از تداخل الکترومغناطیسی (حدود ۳۳ دسی‌بل) می‌شود. علاوه بر این، در آزمایش‌های احتراق اجباری، پیک میزان انتشار گرما در مقایسه با پنبه اصلاح‌نشده حدود ۵۹ درصد کاهش یافت. در نهایت، هیچ‌یک از ویژگی‌های توصیف‌شده تحت تأثیر چرخه‌های شستشو یا آزمون سایش قرار نگرفتند، از این رو پوشش‌های پیشنهادی دارای دوام خوبی بودند.

لی<sup>۱</sup> و همکارانش [۸۵] اخیراً روش LbL را برای تهیه ساختارهای چهار-لایه هیبریدی شامل پلی‌اتیلن آمین، نانو سیلیکا پیچیده شده و اسید پلی فسفریک مورد بررسی قرار دادند. علاوه بر این، یک ماده دفع‌کننده آب (REPELLAN FF<sup>TM</sup>) در آخر روی

<sup>1</sup> Li

طراحی معماری‌های مقاوم در برابر شعله جدید، مقیاس‌پذیر و مقرون‌به‌صرفه، همراه با امکان استفاده از پیش‌سازهای سل-ژل و اجزای LbL با اثرات محیطی کم، می‌تواند گسترش سریع و رو به رشد آن‌ها را به همراه داشته باشد. از این رو، راه‌حل‌های مهندسی برای سطوح مقاوم در برابر شعله ارائه می‌دهد که در سال‌های آتی برای بازار آماده خواهند شد.

در مقایسه با روش LbL، روش سل-ژل می‌تواند به راحتی در یک مرحله روی سطح پارچه پوشش ایجاد کرده و مقاومت در برابر شعله‌وری داشته باشد [۹۰]. در مونتاژ LbL، برای به دست آوردن ضخامت مطلوب، به تعداد زیادی رسوبات دولایه نیاز است تا بازدارندگی قابل توجهی در شعله ایجاد شود که نیاز به زمان زیادی دارد. کاهش تعداد دولایه می‌تواند به طور چشمگیری هزینه را کاهش دهد و می‌تواند آن را به یک فرآیند سریع تبدیل کند که می‌تواند کاربردهای آن را در مقیاس صنعتی جذاب کند. جدا از زمان زیادی که در مونتاژ LbL صرف می‌شود، پایداری چنین پوشش‌هایی در هنگام شستشو با مواد شوینده قلیایی یک نگرانی بزرگ است که به ندرت به آن پرداخته شده است [۹۱]. بنابراین، در مقیاس صنعتی روش سل-ژل عملکرد بهتری خواهد داشت.

با توجه به مطالب بالا، استفاده از فرآیند سل-ژل جهت تولید میکرو کپسول‌های حاوی مواد فسفردار، می‌تواند یکی از روش‌های مناسب جهت تولید مواد ضدآتش بادوام بالا و اثربخشی فوق‌العاده باشد.

#### تقدیر و تشکر

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

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 پیش‌صنعتی انجام دهد [۸۷].

دوام و عدم فرسایش ساختارهای ایجادشده در هوا بدون شک محدودیت دیگری برای بهره‌برداری بیشتر از این روش است. همان‌طور که به‌طور واضح در مقاله توضیح داده شده است، ساختارهای LbL کاملاً از سامانه‌های موجود در آب مشتق شده‌اند. این بدان معنی است که اگر به‌طور مناسب به‌صورت کووالانسی به یکدیگر متصل نشوند، لایه‌های رسوب شده قادر به تحمل چرخه‌های شستشو که معمولاً پنبه در طی استفاده از آن باید تحمل کند، نیستند. محافظت در برابر آتش ارائه‌شده توسط ساختار LbL به دلیل جدا شدن لایه‌ها در طی فرآیند شستشو، عملاً از بین می‌رود. برای حل این مسئله برخی مطالعات انجام شده است. به‌طور خاص، در مقیاس آزمایشگاهی، عامل دار کردن اجزای لایه‌ها با گروه‌های واکنشی با موفقیت انجام شده است. روش دیگر می‌تواند یک فرآیند پخت ناشی از حرارت یا نور باشد که لایه‌های رسوب داده را به هم متصل می‌کند [۸۸، ۸۹].

از آنجاکه دوام به "ثبات کلی" معماری LbL نیز مربوط می‌شود، که ممکن است در معرض فرسایش باکتری یا اصطکاک فیزیکی (در بین دیگران) باشد، پیوند کووالانسی لایه‌ها به یکدیگر و بستر زیرین پنبه‌ای ممکن است به‌طور قابل توجهی دوام ساختار را بهبود بخشد. علاوه بر این، در شرایط گردوغبار یا رطوبت، طراحی ساختار ابرآب‌گریز و مقاوم به شعله ممکن است بر مشکلات دوام غلبه کند. بنابراین، پتانسیل‌های استراتژی‌های سل-ژل و LbL برای

#### ۵- مراجع

1. A. R. Horrocks, D. Price, D. Price, "Fire retardant materials", Woodhead Publ, 2001.
2. C. J. Hilado, "Flammability handbook for plastics", CRC Press, 1998.
3. S. Bourbigot, "Flame retardancy of textiles: New approaches", Adv. in fire retardant mater. 9-40, 2008.
4. E. D. Weil, S.V. Levchik, "Flame retardants in commercial use or development for textiles", J. Fire Sci. 26, 243-28, 2008.
5. G. Malucelli, "Sol-Gel and Layer-by-Layer Coatings for Flame-Retardant Cotton Fabrics: Recent Advances", Coat. 10, 333, 2020.
6. M. J. Tsafack, J. Levalois-Grützmaier, "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", Mater. Sci. Eng. 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. J. Alongi, and G. Malucelli, "State of the art and perspectives on sol-gel derived hybrid architectures for flame retardancy of textiles", J. Mater. Chem. 22, 21805-21809, 2012.

10. M. Lewin, "Synergism and catalysis in flame retardancy of polymers", *Polym. Adv. Technol.* 12, 215-222, **2001**.
11. G. Malucelli, G. Rosace, "Advances in phosphorus-based flame retardant cotton fabrics", Aisberg, Università degli studi di Bergamo, **2019**.
12. J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, "Cotton fabrics treated with hybrid organic-inorganic coatings obtained through dual-cure processes", *Cellul.* 18, 1335-1348, **2011**.
13. J. Alongi, M. Ciobanu, and G. Malucelli, "Sol-gel treatments for enhancing flame retardancy and thermal stability of cotton fabrics: optimisation of the process and evaluation of the durability", *Cellul.* 18, 167-177, **2011**.
14. J. Alongi, G. Malucelli, "*Thermal degradation of cellulose and cellulosic substrates*", *Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Materials*, Wiley Editors, **2015**.
15. J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, "Sol-gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: effect of the structure of the alkoxy silane precursor", *Carbohydr. Polym.* 87, 627-635, **2012**.
16. J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, "Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol-gel processes", *Carbohydr. Polym.* 87, 2093-2099, **2012**.
17. J. Alongi, G. Malucelli, "Thermal stability, flame retardancy and abrasion resistance of cotton and cotton-linen blends treated by sol-gel silica coatings containing alumina micro-or nanoparticles", *Polym. Degrad. Stab.* 98, 1428-1438, **2013**.
18. A. Cireli, N. Onar, M. F. Ebeoglugil, I. Kayatekin, B. Kutlu, O. Culha, E. Celik, "Development of flame retardancy properties of new halogen-free phosphorous doped SiO<sub>2</sub> thin films on fabrics", *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 3748-3756, **2007**.
19. J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, "Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus-containing compounds and silica derived from sol-gel processes", *Carbohydr. Polym.* 85, 599-608, **2011**.
20. N. Yaman, "Preparation and flammability properties of hybrid materials containing phosphorous compounds via sol-gel process", *Fibers Polym.* 10, 413-418, **2009**.
21. J. Bonnet, V. Bounor-Legaré, F. Boisson, F. Mélis, G. Camino, P. Cassagnau, "Phosphorus based organic-inorganic hybrid materials prepared by reactive processing for EVA fire retardancy", *Polym. Degrad. Stab.* 97, 513-522, **2012**.
22. J. Alongi, C. Colleoni, G. Malucelli, G. Rosace, "Hybrid phosphorus-doped silica architectures derived from a multistep sol-gel process for improving thermal stability and flame retardancy of cotton fabrics", *Polym. Degrad. Stab.* 97, 1334-1344, **2012**.
23. J. Alongi, C. Colleoni, G. Rosace, G. Malucelli, "The role of pre-hydrolysis on multi step sol-gel processes for enhancing the flame retardancy of cotton", *Cellul.* 20, 525-535, **2013**.
24. G. Brancatelli, C. Colleoni, M. R. Massafra, G. Rosace, "Effect of hybrid phosphorus-doped silica thin films produced by sol-gel method on the thermal behavior of cotton fabrics", *Polym. Degrad. Stab.* 96, 483-490, **2011**.
25. 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**.
26. J. Alongi, C. Colleoni, G. Rosace, G. Malucelli, "Phosphorus-and nitrogen-doped silica coatings for enhancing the flame retardancy of cotton: synergisms or additive effects?", *Polym. Degrad. Stab.* 98, 579-589, **2013**.
27. R. S. Kappes, T. Urbainczyk, U. Artz, T. Textor, J. S. Gutmann, "Flame retardants based on amino silanes and phenylphosphonic acid", *Polym. Degrad. Stab.* 129, 168-179, **2016**.
28. A. Castellano, C. Colleoni, G. Iacono, A. Mezzi, M. R. Plutino, G. Malucelli, G. Rosace, "Synthesis and characterization of a phosphorous/nitrogen based sol-gel coating as a novel halogen- and formaldehyde-free flame retardant finishing for cotton fabric", *Polym. Degrad. Stab.* 162, 148-159, **2019**.
29. Z. Jiang, H. Li, Y. He, Y. Liu, C. Dong, & P. Zhu, "Flame retardancy and thermal behavior of cotton fabrics based on a novel phosphorus-containing siloxane", *Appl. Surf. Sci.* 479, 765-775, **2019**.
30. G. Malucelli, "Hybrid organic/inorganic coatings through dual-cure processes: State of the art and perspectives", *Coat.* 6, 10, **2016**.
31. M. Giamberini, and G. Malucelli, "Hybrid organic-inorganic UV-cured films containing liquid-crystalline units", *Thin solid films.* 548, 150-156, **2013**.
32. M. Sangermano, E. Amerio, and G. Malucelli, "Hybrid organic-inorganic coatings obtained by cationic UV-curing", *Research Signpost: Kerala, India*, 149-161, **2010**.
33. W. Xing, G. Jie, L. Song, S. Hu, X. Lv, X. Wang, & Y. Hu, "Flame retardancy and thermal degradation of cotton textiles based on UV-curable flame retardant coatings", *Thermochim. Acta.* 513, 75-82, **2011**.
34. M. Przybylak, H. Maciejewski, A. Dutkiewicz, D. Wesolek, & M. Władysław-Przybylak, "Multifunctional, strongly hydrophobic and flame-retarded cotton fabrics modified with flame retardant agents and silicon compounds", *Polym. Degrad. Stab.* 128, 55-64, **2016**.
35. Y. Liu, Y. T. Pan, X. Wang, P. Acuña, P. Zhu, U. Wagenknecht, D. Y. Wang, "Effect of phosphorus-containing inorganic-organic hybrid coating on the flammability of cotton fabrics: Synthesis, characterization and flammability", *Chem. Eng. J.* 294, 167-175, **2016**.
36. D. Lin, X. Zeng, H. Li, X. Lai, & T. Wu, "One-pot fabrication of superhydrophobic and flame-retardant coatings on cotton fabrics via sol-gel reaction", *J. Colloid Interface Sci.* 533, 198-206, **2019**.
37. M. Barbalini, L. Bertolla, J. Toušek, & G. Malucelli, "Hybrid silica-phytic acid coatings: Effect on the thermal stability and flame retardancy of cotton", *Polym.* 11, 1664, **2019**.
38. X.-W. Cheng, R. C. Tang, J. P. Guan, S. Q. Zhou, "An eco-friendly and effective flame retardant coating for cotton fabric based on phytic acid doped silica sol approach", *Prog. Org. Coat.*, 141, 105539, **2020**.
39. J.J. Richardson, M. Björmalm, and F. Caruso, "Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms", *Sci.* 348, **2015**.
40. X. Zhang, Y. Xu, X. Zhang, H. Wu, J. Shen, R. Chen, S. Guo, "Progress on the layer-by-layer assembly of multilayered polymer composites: Strategy, structural control and applications", *Prog. Polym. Sci.* 89, 76-107, **2019**.



41. J. J. Richardson, J. Cui, M. Bjormalm, J. A. Braunger, H. Ejima, F. Caruso, "Innovation in layer-by-layer assembly", *Chem. Rev.* 116, 14828-14867, **2016**.
42. L. Chang, X. Kong, F. Wang, L. Wang, & J. Shen, "Layer-by-layer assembly of poly (N-acryloyl-N'-propylpiperazine) and poly (acrylic acid): Effect of pH and temperature", *Thin Solid Films*, 516, 2125-2129, **2008**.
43. S. S. Shiratori, M. F. Rubner, "pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes", *Macromol.* 33, 4213-4219, **2000**.
44. H. L. Tan, M. J. McMurdo, G. Pan, P. G. Van Patten, "Temperature dependence of polyelectrolyte multilayer assembly", *Langmuir*, 19, 9311-9314, **2003**.
45. R. A. McAloney, M. Sinyor, V. Dudnik, M. C. Goh, "Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology", *Langmuir*, 17, 6655-6663, **2001**.
46. J. M. Lourenço, P. A. Ribeiro, A. M. B. do Rego, M. Raposo, "Counterions in layer-by-layer films—Influence of the drying process", *J. Colloid Interface Sci.* 313, 26-33, **2007**.
47. S. Fujita, S. Shiratori, "The optical properties of ultra-thin films fabricated by layer-by-layer adsorption process depending on dipping time", *Thin Solid Films*, 499, 54-60, **2006**.
48. O. Mermut, and C.J. Barrett, "Effects of charge density and counterions on the assembly of polyelectrolyte multilayers", *J. Phys. Chem. B*, 107, 2525-2530, **2003**.
49. Z. Sui, D. Salloum, J. B. Schlenoff, "Effect of molecular weight on the construction of polyelectrolyte multilayers: stripping versus sticking", *Langmuir*, 19, 2491-2495, **2003**.
50. W. Stockton, M. Rubner, "Molecular-level processing of conjugated polymers. 4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions", *Macromol.* 30, 2717-2725, **1997**.
51. L. Wang, S. Cui, Z. Wang, X. Zhang, M. Jiang, L. Chi, & H. Fchs, "Multilayer assemblies of copolymer PSOH and PVP on the basis of hydrogen bonding", *Langmuir*, 16, 10490-10494, **2000**.
52. M. Fang, D. M. Kaschak, A. C. Sutorik, & T. E. Mallouk, "A Mix and Match Ionic-Covalent Strategy for Self-Assembly of Inorganic Multilayer Films", *J. Am. Chem. Soc.* 119, 12184-12191, **1997**.
53. I. Ichinose, T. Kawakami, T. Kunitake, "Alternate Molecular Layers of Metal Oxides and Hydroxyl Polymers Prepared by the Surface Sol-Gel Process", *J. Adv. Mater.* 10, 535-539, **1998**.
54. T. Serizawa, K. I. Hamada, T. Kitayama, K. I. Katsukawa, K. Hatada, & M. Akashi, "Stepwise assembly of isotactic poly (methyl methacrylate) and syndiotactic poly (methacrylic acid) on a substrate", *Langmuir*, 16, 7112-7115, **2000**.
55. T. Serizawa, H. Yamashita, T. Fujiwara, Y. Kimura, & M. Akashi, "Stepwise assembly of enantiomeric poly (lactide) s on surfaces", *Macromol.* 34, 1996-2001, **2001**.
56. Y. Shimazaki, M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, "Preparation and characterization of the layer-by-layer deposited ultrathin film based on the charge-transfer interaction in organic solvents", *Langmuir*, 14, 2768-2773, **1998**.
57. Y. Lvov, Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake, "Alternate assembly of ordered multilayers of SiO<sub>2</sub> and other nanoparticles and polyions", *Langmuir*, 13, 6195-6203, **1997**.
58. N.A. Kotov, I. Dekany, J.H. Fendler, "Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films", *J. Phys. Chem.* 99, 13065-13069, **1995**.
59. H. Y. Koo, D. K. Yi, S. J. Yoo, D. Y. Kim, "A snowman-like array of colloidal dimers for antireflecting surfaces", *Adv. Mater.* 16, 274-277, **2004**.
60. K. Ariga, Y. Lvov, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake, "Alternately assembled ultrathin film of silica nanoparticles and linear polycations", *Chem. Lett.* 1997, 125-126, **1997**.
61. Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, "Formation of ultrathin multilayer and hydrated gel from montmorillonite and linear polycations", *Langmuir*, 12, 3038-3044, **1996**.
62. A. Mamedov, J. Ostrander, F. Aliev, N. A. Kotov, "Stratified assemblies of magnetite nanoparticles and montmorillonite prepared by the layer-by-layer assembly", *Langmuir*, 16, 3941-3949, **2000**.
63. Y. Zhou, N. Hu, Y. Zeng, J. F. Rusling, "Heme protein-clay films: direct electrochemistry and electrochemical catalysis", *Langmuir*, 18, 211-219, **2002**.
64. G. Decher, J. Hong, J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces", *Thin solid films*, 210, 831-835, **1992**.
65. G. Decher, Y. Lvov, and J. Schmitt, "Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films", *Thin solid films*, 244, 772-777, **1994**.
66. D. Komeev, Y. Lvov, G. Decher, J. Schmitt, S. Yaradaikin, "Neutron reflectivity analysis of self-assembled film superlattices with alternate layers of deuterated and hydrogenated polystyrenesulfonate and polyallylamine", *Physica B*, 213, 954-956, **1995**.
67. G. Laufer, F. Carosio, R. Martinez, G. Camino, & J. C. Grunlan, "Growth and fire resistance of colloidal silica-polyelectrolyte thin film assemblies", *J. Colloid Interface Sci.* 356, 69-77, **2011**.
68. J. Alongi, F. Carosio, A. Frache, G. Malucelli, "Layer by Layer coatings assembled through dipping, vertical or horizontal spray for cotton flame retardancy", *Carbohydr. Polym.* 92, 114-119, **2013**.
69. F. Carosio, A. Di Blasio, F. Cuttica, J. Alongi, A. Frache, & G. Malucelli, "Flame retardancy of polyester fabrics treated by spray-assisted layer-by-layer silica architectures", *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 9544-9550, **2013**.
70. Ş. S. Uğur, M. Saruşık, A. H. Aktaş, "Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer film deposition on cotton fabrics by layer-by-layer deposition method", *Mater. Res. Bull.* 46, 1202-1206, **2011**.
71. Y.-C. Li, S. Mannen, J. Schulz, & J. C. Grunlan, "Growth and fire protection behavior of POSS-based multilayer thin films", *J. Mater. Chem.* 21, 3060-3069, **2011**.
72. Y. C. Li, S. Mannen, A. B. Morgan, S. Chang, Y. H. Yang, B. Condon, J. C. Grunlan, "Intumescent all-polymer multilayer nanocoating capable of extinguishing flame on fabric", *Adv. Mater.* 23, 3926-3931, **2011**.
73. F. Carosio, J. Alongi, G. Malucelli, "Layer by layer ammonium polyphosphate-based coatings for flame retardancy of polyester-cotton blends", *Carbohydr. Polym.* 88, 1460-1469, **2012**.
74. G. Laufer, C. Kirkland, A. B. Morgan, J. C. Grunlan, "Intumescent multilayer nanocoating, made with renewable

- polyelectrolytes, for flame-retardant cotton", *Bio Macromol.* 13, 2843-2848, **2012**.
75. F. Carosio, A. Di Blasio, J. Alongi, G. Malucelli, "Green DNA-based flame retardant coatings assembled through layer by layer", *Polym.* 54, 5148-5153, **2013**.
76. J. Alongi, A. Di Blasio, J. Milnes, G. Malucelli, S. Bourbigot, B. Kandola, G. Camino, "Thermal degradation of DNA, an all-in-one natural intumescent flame retardant", *Polym. Degrad. Stab.* 113, 110-118, **2015**.
77. J. Alongi, R. A. Carletto, A. Di Blasio, F. Carosio, F. Bosco, G. Malucelli, "DNA: a novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton", *J. Mater. Chem. A*, 1, 4779-4785, **2013**.
78. H. Pan, W. Wang, Y. Pan, L. Song, Y. Hu, K. M. Liew, "Formation of self-extinguishing flame retardant biobased coating on cotton fabrics via Layer-by-Layer assembly of chitin derivatives", *Carbohydr. Polym.* 115, 516-524, **2015**.
79. Y. Pan, L. Liu, Y. Zhang, L. Song, Y. Hu, S. Jiang, H. Zhao, "Effect of genipin crosslinked layer-by-layer self-assembled coating on the thermal stability, flammability and wash durability of cotton fabric", *Carbohydr. Polym.* 206, 396-402, **2019**.
80. G. Huang, H. Liang, X. Wang, & J. Gao, "Poly (acrylic acid)/clay thin films assembled by layer-by-layer deposition for improving the flame retardancy properties of cotton", *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 12299-12309, **2012**.
81. D. Lin, X. Zeng, H. Li, X. Lai, "Facile fabrication of superhydrophobic and flame-retardant coatings on cotton fabrics via layer-by-layer assembly", *Cellul.* 25, 3135-3149, **2018**.
82. W. Wang, X. Wang, Y. Pan, K.M. Liew, O. A. Mohamed, L. Song, & Y. Hu, "Synthesis of phosphorylated graphene oxide based multilayer coating: self-assembly method and application for improving the fire safety of cotton fabrics", *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 6664-6670, **2017**.
83. S. Li, F. Ding, X. Lin, Z. Li, X. Ren, "Layer-by-layer self-assembly of organic-inorganic hybrid intumescent flame retardant on cotton fabrics", *Fibers Polym.* 20, 538-544, **2019**.
84. Y. Zhang, W. Tian, L. Liu, W. Cheng, W. Wang, K. M. Liew, Y. Hu, "Eco-friendly flame retardant and electromagnetic interference shielding cotton fabrics with multi-layered coatings", *Chem. Eng. J.* 372, 1077-1090, **2019**.
85. S. Li, X. Lin, Z. Li, X. Ren, "Hybrid organic-inorganic hydrophobic and intumescent flame-retardant coating for cotton fabrics", *Compos. Commun.* 14, 15-20, **2019**.
86. M. parsamanesh, sh. shekariz, "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, 33-48, **2022**.
87. 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**.
88. J. Alongi, A. Di Blasio, F. Carosio, G. Malucelli, "UV-cured hybrid organic-inorganic layer by layer assemblies: effect on the flame retardancy of polycarbonate films", *Polym. Degrad. Stab.*, 107, 74-81, **2014**.
89. F. Carosio, J. Alongi, "Few durable layers suppress cotton combustion due to the joint combination of layer by layer assembly and UV-curing", *RSC Adv.* 5, 71482-71490, **2015**.
90. W. Rao, J. Shi, C. Yu, H. B. Zhao, Y. Z. Wang, "Highly efficient, transparent, and environment-friendly flame-retardant coating for cotton fabric", *Chem. Eng. J.* 424, 130556, **2021**.
91. C. K. Kundu, X. Wang, L. Liu, L. Song, Y. Hu, "Few layer deposition and sol-gel finishing of organic-inorganic compounds for improved flame retardant and hydrophilic properties of polyamide 66 textiles: A hybrid approach", *Prog. Org. Coat.*, 129, 318-326, **2019**.

#### How to cite this article:

M.Parsamanesh, Sh. Shekarizb, *Recent Advances in Sol-gel and Layer-by-layer Coatings for Flame-retardant Cotton Fabrics*, *J. Stud. Color world*, 12, 1(2022), 87-104.

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.6.1