

مقاله پذیرفته شده



مروری بر تهیه و کاربرد تانن‌ها به عنوان بازدارنده‌های طبیعی شعله در پوشش‌های سطح

حمید قاسمی، شادی منتظری، مژگان حسین نژاد

مقاله مروری

JSCW-2409-1208

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳-۰۷-۱۶

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۳-۱۰-۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳-۱۰-۱۸

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ح. قاسمی، ش. منتظری، م. حسین نژاد، "مروری بر تهیه و کاربرد تانن‌ها به عنوان بازدارنده‌های طبیعی شعله در پوشش‌های سطح"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2409-1208، 1403. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

A Review on the Preparation and Application of Tannins as Natural Flame Retardants for Coatings

Hamid Ghasemi¹, Shadi Mantazeri^{*2}, Mozhgan Hosseinezhad^{**3}

1. Department of Science, K.N. Toosi University of Technology, P.O. Box: 15785-4416, Tehran, Iran

2. Surface Coatings and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box. 16765-654

3. Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box. 16765-654.

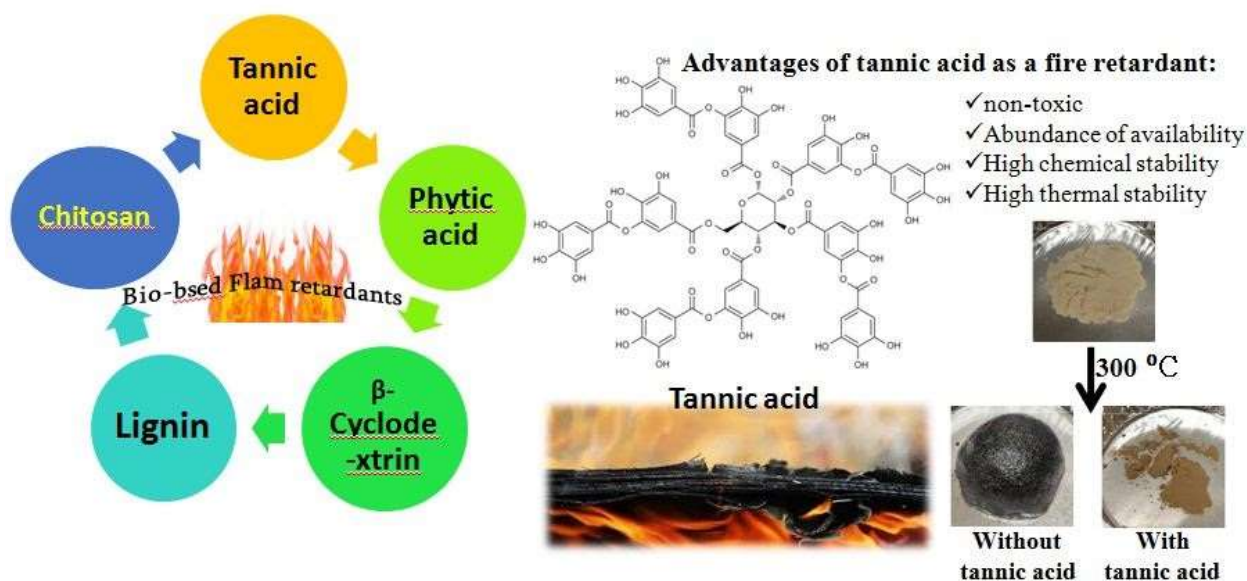
* montazeri-sh@icrc.ac.ir

** hosseinezhad-mo@icrc.ac.ir

Abstract

The development of technology and various industries has necessitated the use of new types of coatings. To prepare new coatings, it is very important to pay attention to environmental issues and reduce emissions and waste. One of the new and very popular coatings is the flame retardant coating, which, not only reduces financial losses, but also prevents human disasters. Most of the flame retardants contain halogen, which is not suitable from the environmental point of view. Therefore, the introduction of flame retardant materials that are biocompatible and stable has attracted the attention of researchers and various industries. However, biomaterials for the development of flame retardant coatings have attracted the attention of the world community. In this article, the types of flame-retardant biological retardants are introduced and their mechanism of action is investigated. Subsequently, tannic acid is introduced as a promising natural source for the development and production of flame retardant coatings, and the latest published results in this field are reviewed. Finally, the advantages, disadvantages and limitations of these materials are reviewed, and the challenges ahead for their development are presented.

Key words: Natural flame retardants, Tannic acid, Combustion, Sustainable



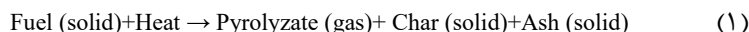
مقاله پذیرفته شده

۱- مقدمه

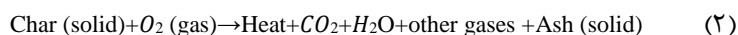
کنترل حریق در بسیاری از صنایع و محصولات مانند نساجی، ساختمان، تجهیزات الکترونیکی و صنایع رنگ و پوشش بسیار مهم است. آتش سوزی به دلایل مختلفی ایجاد شده و می تواند خسارات مالی و اقتصادی زیادی به همراه داشته باشد و حتی باعث مرگ و میر شود. بنابراین استفاده از فناوری کنترل حریق در کنار تجهیزات حفاظت حریق مانند آب پاش و هشدار دود ضروری است. تجهیزات حفاظتی منجر به اطفاء حریق شده و فناوری کنترل حریق از گسترش آتش و ایجاد خسارات زیاد جلوگیری می کند. انواع بازدارنده های شعله^۱ شامل ترکیبات شیمیایی هالوژن دار، هیدروکسیدهای فلزی، ترکیبات فسفر یا نیتروژن برای کنترل حریق در محصولات و صنایع مختلف استفاده می شوند. تاکنون بازدارنده های شعله مبتنی بر ترکیبات هالوژن دار در صنایع مختلف بهترین عملکرد را داشته اند. بازدارنده های شعله حاوی هالوژن به دلیل سهولت در آماده سازی و قیمت پایین بیشتر از سایر طبقات گسترش یافته اند. اما عملکرد آنها به گونه ای است که ضمن کنترل شعله، مواد سمی زیادی تولید می کنند که در محیط باقی مانده و منجر به حساسیت و افزایش خطر بیماری های مزمن در انسان می شوند (۱). به طور کلی، بازدارنده های شعله بر پایه هالوژن دارای مخاطرات زیست محیطی و اثرات نامطلوب بر سلامت انسان هستند. با توسعه صنایع مختلف، استفاده از مواد بازدارنده شعله مبتنی بر ترکیبات دوستدار محیط زیست با سمیت کمتر در فرایند کنترل حریق مورد توجه قرار گرفته است. ترکیبات طبیعی علاوه بر تنوع بالا، به راحتی در دسترس بوده و به دلیل هزینه کم و سهولت آماده سازی، مورد توجه در بسیاری از فناوری های جدید هستند. بسیاری از ساختارهای طبیعی دارای گروه های هیدروکسی متعددی هستند که به وفور به صورت پلی هیدروکسی در منابعی مانند کیتوسان^۲ لیگنین^۳ و β -سیکودکسترین^۴ یافت می شوند. اینگونه ساختارها در مواجهه با گرما دچار واکنش استری شدن شده و شبکه ای از کربن ایجاد کرده و از گسترش آتش جلوگیری می کنند. دو ترکیب طبیعی دیگر شامل اسید فیتیک و دوپامین در حضور فلزات واسطه، یک کمپلکس آلی فلزی تولید کرده که به عنوان یک بازدارنده عالی شعله شناخته شده و از طرف دیگر از انتشار دود جلوگیری می کند (۲، ۳). بنابراین با توجه به اهمیت موضوع کنترل آتش و حفظ محیط زیست، استفاده از ترکیبات طبیعی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مهمترین ترکیبات طبیعی مورد استفاده در تولید بازدارنده شعله عبارتند از: کیتوسان ها، لیگنین، اسید فیتیک، پلی دوپامین^۵، اسید تانیک^۶، β -سیکودکسترین، سدیم آلیجینات. در این مقاله تهیه و کاربرد تانن ها یا اسید تانیک در تهیه بازدارنده های شعله ارائه شده و آخرین تحقیقات منتشر شده در این خصوص مورد بحث و بررسی قرار می گیرد.

۲- سازوکار بازدارندگی شعله با ترکیبات زیستی

چهار عامل اصلی، سوخت، گرما، اکسید کننده و واکنش زنجیره ای باید وجود داشته باشند تا آتش تولید و ادامه یابد. افزایش دما در مجاورت منابع سوختی و حضور اکسیژن، منجر به فرایندهای پیرولیز^۷ و اکسایش شده که می تواند سبب احتراق بیشتر منابع سوختی شده و در نهایت به گرما و محصولات حاصل از سوختن تبدیل شود. یکی از محصولات فرایند سوختن، مواد فرار بوده که قابلیت ترکیب با اکسیژن هوا و آلاینده گی محیط زیست را دارد. احتراق و ایجاد شعله، یک فرایند گرمازا در فاز بخار بوده که با وجود گرما در نقطه بحرانی و تجزیه فاز جامد روی می دهد. در صورتیکه گاهی اوقات فرایند احتراق با ایجاد دود همراه است. این پدیده زمانی اتفاق می افتد که یک سوخت جامد در فرایند گرم شدن مداوم، تولید زغال کرده و واکنش اکسیداسیون و انتشار گرما در فاز متراکم پدید می آید. دودزایی با احتراق شعله تفاوت دارد زیرا در دمای پایین تر و در غیاب شعله رخ می دهد و به برهمکنش بین انتشار گرما و جذب حرارت بستگی دارد. این رفتار به ویژه در خصوص سوخت های متخلخل مانند خاک اره یا مواد عایق روی می دهد. به طور کلی، سه مرحله برای توسعه هر آتش وجود دارد: مرحله شروع، مرحله سوزاندن باز و مرحله دود کردن که هر مرحله در انتقال گرما و جرم متفاوت است. روابط ۱-۳ فرآیندهای شیمیایی اساسی برای احتراق سوخت جامد را نشان می دهد و بر واکنش اکسیداسیون در فازهای متراکم و بخار تأکید دارد (۴، ۵).



اکسیداسیون ناهمگن:



اکسیداسیون فاز گاز:

¹ Flame retardants (FR)

^۲ Chitosan

^۳ Lignin

^۴ β -Cyclodextrin

^۵ Polydopamine

^۶ Tannic acid (TA)

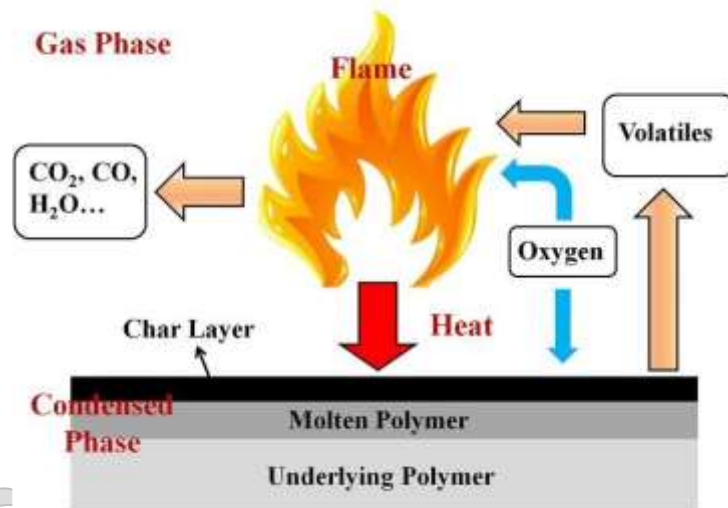
^۷ pyrolysis

مقاله پذیرفته شده

Pyrolyzate (gas)+O₂ (gas)→Heat+CO₂+H₂O+other gases

(۳)

سازوکارهای متنوعی برای افزایش مقاومت در برابر آتش مواد قابل احتراق بر اساس ویژگی‌های احتراق سوخت جامد پیشنهاد شده‌اند که عبارتند از: (۱) تئوری مانع، که برای احتراق شعله‌ور یا دود کننده در نظر گرفته می‌شود. بازدارنده‌های شعله باعث ایجاد یک لایه زغال قوی در طول فاز متراکم شده تا از انتقال گرما، اکسیژن و مواد فرار جلوگیری کند. (۲) حذف رادیکال آزاد که در فاز گاز، بازدارنده‌های رادیکال آزاد رها شده توسط بازدارنده شعله می‌توانند رادیکال‌های پخش کننده شعله مانند OH⁻ و H⁻ را از بین برده تا شعله خاموش شود. (۳) نظریه‌های جایگزین، به عنوان مثال، تئوری حرارتی توضیح می‌دهد که چگونه گرما از سطوح با افزایش رسانایی حرارتی مواد دفع می‌شود. تئوری رقت توضیح می‌دهد که چگونه مواد فرار غیرقابل اشتعال تولید شده در طی تخریب مواد بازدارنده شعله، گازهای قابل اشتعال را رقیق می‌کنند. (۴) با این حال، در بسیاری از موقعیت‌های واقعی آتش‌سوزی، همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، رفتار بازدارنده شعله یک اثر هم‌افزایی ناشی از ترکیب سازوکارهای چندگانه بازدارنده شعله است. اغلب بازدارنده‌های شعله متداول، نمونه‌ای از این اثر هم‌افزایی هستند. آن‌ها یک مانع فیزیکی ایجاد کرده و گازهای بی‌اثری مانند CO₂ و آب تولید می‌کنند. برای مطالعه عملکرد بازدارنده‌های زیستی ضد شعله، از پارامترهای مهمی مانند شاخص اکسیژن محدود (LOI)،^۱ مقیاس بندی تست عمودی،^۲ زمان احتراق، دمای اشتعال، نرخ آزادسازی گرما، نرخ آزادسازی گرمای اوج، نرخ تلفات انبوه،^۳ محصول دود کل،^۴ گرمای رهاسازی کل،^۵ گرمای مؤثر احتراق، ظرفیت آزادسازی گرما، شاخص گسترش شعله، دمای شروع دود کردن، سرعت انتشار دود و زمان احتراق مورد توجه است (۵، ۶).



شکل ۱: عملکردهای بازدارنده شعله در حین احتراق (۳).

Figure 1: Flame retardant actions during combustion (3).

سازوکارهای پاسخگو در حضور بازدارنده‌های شعله، بر اساس دو عامل طبقه بندی می‌شوند که عبارتند از: فازی که سازوکارها در آن رخ می‌دهد (فاز متراکم یا گاز)، و کیفیت سازوکارها از نظر عملکرد شیمیایی یا فیزیکی. از نظر فیزیکی، تمام سامانه‌های بازدارنده شعله مبتنی بر مواد زیستی با کاهش آتش از طریق فرآیندی به نام "اثر زغال" عمل می‌کنند. در سطح نمونه، زغال به تشکیل یک مانع انتقال گرما کمک می‌کند. این مانع از انتقال گرمای بیشتر به مواد جلوگیری می‌کند. اگر پدیده‌ای که به عنوان تشدید شناخته می‌شود باعث تشکیل یک لایه منبسط شود، می‌توان اثر زغال را افزایش داد (۷).

۳- معرفی بازدارنده‌های زیستی شعله

مهمترین بازدارنده‌های زیستی شعله عبارتند از: کیتوسان‌ها، لیگنین‌ها، اسید فیتیک، پلی‌دوپامین، اسید تانیک، β-سیکلودکسترین. کیتوسان. این ترکیبات به دلیل محتوای نیتروژن و هیدروکسیل بالا، اغلب به عنوان یک عامل کربن‌ساز برای تولید کامپوزیت‌های مقاوم در برابر شعله قابل استفاده است. گروه آمین در ساختار کیتوسان، سبب تولید NH₃ در دماهای بالا شده که عامل کاهش غلظت اکسیژن در سامانه است. در عین حال، احتراق یک ساختار آروماتیک ایجاد کرده و واکنش باز کردن حلقه کیتوسان را تسریع می‌کند و در نتیجه یک لایه کربن فشرده در فاز متراکم ایجاد می‌گردد. مطالعات تجربی متعددی این دیدگاه را تایید کرده است (۸). نبی پور و همکارانش از

¹ limiting oxygen index (LOI)

² vertical test ratings

³ Mass Loss Rate (MLR)

⁴ Total Smoke Product (TSP)

⁵ Total Heat Release (THR)

مقاله پذیرفته شده

ویژگی‌های بار برای تهیه هیدروکسی آپاتیت (HAP)، آلزینات سدیم و کیتوسان روی FPUF^۲ استفاده کردند. نتایج آزمایش کالری‌سنجی مخروطی نشان می‌دهد که کامپوزیت زمانی بهترین عملکرد را دارد که دارای یک پوشش مقاوم در برابر شعله ۹ لایه باشد و ۱ درصد وزنی HAP به سامانه اضافه شود (۹). لیگنین شامل گروه‌های عاملی متعددی از جمله حلقه‌های بنزن، گروه‌های کربونیل و گروه‌های متوکسی است که به عنوان منبع کربن برای تهیه بازدارنده‌های آتش طبیعی قابل استفاده است. گروه متوکسی ساختار لیگنین می‌تواند در حین احتراق تجزیه شود و یک جاذب رادیکال تشکیل دهد که رادیکال‌های آزاد را جذب کرده و فرآیند احتراق را خاتمه دهد. همچنین با تولید گاز غیر قابل احتراق منجر به کاهش غلظت اکسیژن در سامانه می‌شود. با این حال، در طی احتراق، حلقه‌های کربونیل و بنزن مقدار قابل توجهی کربن باقیمانده تولید کرده و یک ساختار لایه کربنی پایدار ایجاد می‌کنند. ماتریس پلیمری توسط لایه کربن در برابر احتراق محافظت می‌شود. در نتیجه، لیگنین یک بازدارنده شعله سبز و زیستی است که می‌تواند هم در فاز گازی و هم در فاز متراکم استفاده شود (۶). دمای بالا باعث تجزیه لیگنین شده و به طور مداوم فرایند استری شدن و آگیری انجام شده تا مقدار قابل توجهی کربن باقی مانده تولید شود. این سامانه در نتیجه برهمکنش بین لایه کربن و اسید پلی بازیک متراکم‌تر می‌شود. لیگنین به دلیل محتوای کربن بالا و فراوانی گروه‌های هیدروکسیل در ساختارش به عنوان یک عامل زغال کننده عالی عمل می‌کند (۶، ۱۰). اسید فیتیک (PA) اغلب به عنوان منبع اسید در سامانه بازدارنده شعله در طی فرآیند احتراق استفاده می‌شود. تجزیه حرارتی آن، اسید متافسفریک و سایر ترکیبات را تولید می‌کند که منجر به کربنیزاسیون کاتالیزوری منابع کربن در سامانه بازدارنده شعله می‌شود. علاوه بر این، PA از تولید زیاد گازهای قابل اشتعال، رادیکال‌های آزاد حاوی فسفر، و حذف فاز گاز یون‌های رادیکال آزاد در سامانه، جلوگیری کرده و از این طریق احتراق را کنترل می‌کند. در عین حال، مقدار قابل توجه فسفر در ترکیب آن می‌تواند به عنوان یک عامل کربن‌ساز عمل کرده و یک کربن باقیمانده پایدارتر را در سامانه تشکیل داده و زیرآیند توسط یک لایه کربن پیوسته و فشرده محافظت شود. در طول فرآیند تجزیه حرارتی، اسید فیتیک، همچنین ترکیبات حاوی فسفر تولید کرده که سطح را پوشش داده و یک مانع ملموس برای محافظت از بستر ایجاد می‌کند (۸).

گیاهان اغلب حاوی اسید تانیک بوده که به راحتی در دسترس است (۱۱). پلی‌فنل‌ها به دلیل محتوای کربن بالا و وجود گروه‌های هیدروکسیل، گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان بازدارنده شعله زیستی هستند. اسید تانیک در طی احتراق، کربنیزاسیون را تسریع کرده و در نتیجه ساختار لایه کربنی نسبتاً پایداری تشکیل می‌دهد. رادیکال‌های فنوکسی تولید شده توسط احتراق با به دام انداختن رادیکال‌های آزاد، واکنش احتراق را کنترل می‌کنند. در عین حال، گروه‌های متوکسی و فنوکسی که توسط TA در طی احتراق ایجاد می‌شوند، توانایی حذف رادیکال‌های آزاد در سامانه و توقف واکنش زنجیره‌ای را دارند. این بازدارنده شعله جدید دارای چشم اندازهای توسعه خوبی است و در فاز گازی و متراکم، قابلیت کند شدن توسعه شعله را نشان داده است. در نتیجه، اسید تانیک آینده امیدوارکننده‌ای به عنوان یک ضد شعله زیستی دارد (۱۲). مکانیسم بازدارنده شعله پلی‌دوپامین (PDA) را می‌توان به طور کلی به دو فاز طبقه بندی کرد: فاز بخار و فاز متراکم. این فازها به ترتیب به عنوان منابع گاز و کربن سامانه بازدارنده شعله عمل می‌کنند. در حین احتراق در فاز گاز، پلی‌دوپامین تعداد زیادی جاذب رادیکال آزاد می‌کند، $H\cdot$ و $OH\cdot$ را در ماتریس به دام انداخته و واکنش احتراق را خاتمه می‌دهد. پلی‌دوپامین به سطح پلیمر متصل شده و سبب تشکیل یک باقیمانده کربن پایدار در طول پیرولیز فاز متراکم می‌شود. این لایه کربن یک مانع فیزیکی ایجاد کرده که انتشار گرما و اکسیژن را به تاخیر انداخته و در نتیجه هر دو فرآیند را کاهش می‌دهد. پلی‌دوپامین چشم انداز خوبی برای مطالعه به عنوان یک بازدارنده شعله دارد. به ویژه وقتی که با چند ماده افزودنی ترکیب شود، کارایی آن به عنوان بازدارنده شعله عالی خواهد بود (۱۳). علت اصلی خواص ضد شعله سیکلودکسترین ساختار پلی هیدروکسی آن است. در طی احتراق، سیکلودکسترین کربنیزه و کم آب شده و مقدار قابل توجهی کربن باقیمانده تولید می‌کند. هرچه لایه کربن فشرده تر و پایدارتر باشد، محافظت بهتری توسط ماتریس ارائه می‌شود. لایه کربن به عنوان یک مانع فیزیکی عمل می‌کند که به طور موثر از عبور گرما و اکسیژن جلوگیری می‌کند و برای بازدارندگی شعله فاز متراکم بسیار مهم است (۸). چنانکه اشاره شد اسید تانیک یک گروه مناسب برای تولید بازدارنده‌های طبیعی شعله می‌باشد که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴- اسید تانیک و کاربرد آن در تولید بازدارنده‌های طبیعی شعله

مولکول تانن از واحد گالوتانن یا الازیتانن به همراه واحد کاتچین تشکیل شده است و به دو دسته تانن هیدرولیز شده و تانن متراکم طبقه بندی می‌شوند (شکل ۲). تانن‌های قابل هیدرولیز دارای یک هسته حاوی الکل پلی‌هیدریک بوده و گروه‌های هیدروکسیل الکل پلی‌هیدریک به طور جزئی یا کامل با اسید گالیک استری شده‌اند. تانن تغلیظ شده شامل زنجیره‌هایی از واحدهای پلی‌هیدروکسی فلاوان-۳-ال، معمولاً به پروتئین، فلزات و کربوهیدرات‌ها متصل بوده و به فعالیت آنزیمی گیاهان کمک می‌کند (۱۴). بیشتر آنها ترکیبات پلی آنتروسیانیدین، پیروکاتولیک و پلی فلاونوئید هستند. تمام تانن‌های متراکم به طور طبیعی از تراکم فلاونول‌ها تولید شده‌اند و هیچ

¹ Hydroxyapatite

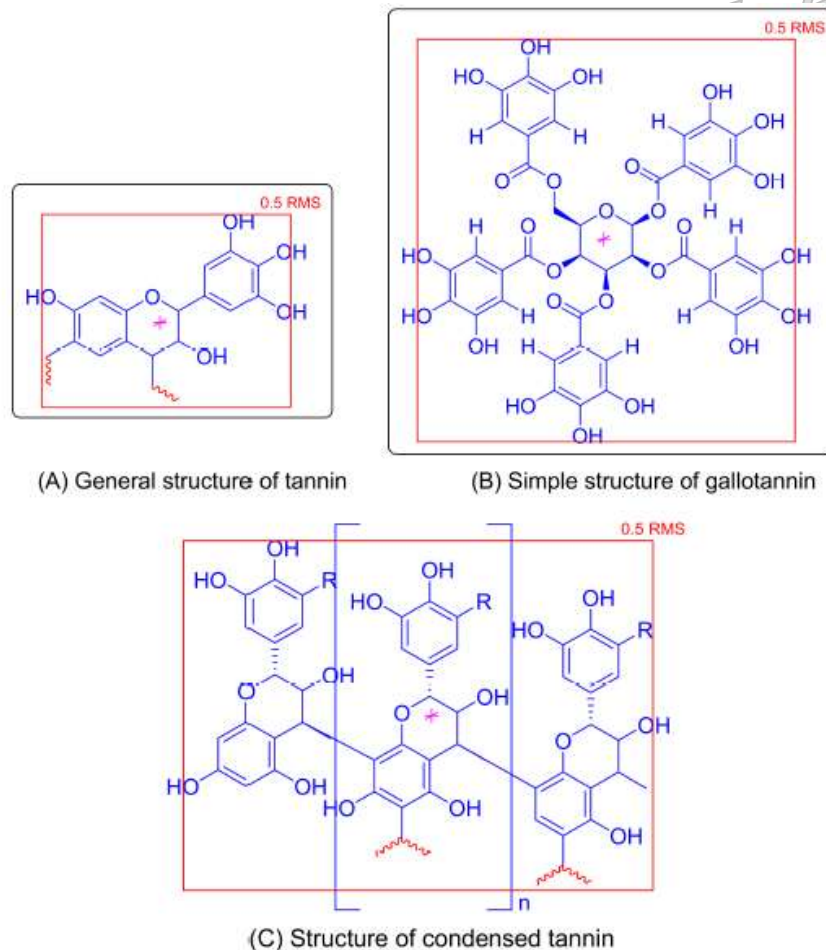
² flexible polyurethane foam

³ Phytic acid

⁴ Polydopamine (PDA)

مقاله پذیرفته شده

مولکول قندی در آنها وجود ندارد. اسید تانیک شکل خاصی از تانن و به صورت پلی فنول طبیعی غیر سمی، کم هزینه و به راحتی در دسترس است که از بسیاری از قسمت‌های گیاهان به دست می‌آید. اسید تانیک دارای ساختار آروماتیک با گروه‌های هیدروکسی است که پایداری شیمیایی و حرارتی قابل قبولی دارد. اسید تانیک برای استفاده در پوشش‌های مقاوم در برابر آتش مناسب است، زیرا رادیکال‌های فنوکسی منتج از واکنش گروه‌های فنل می‌توانند رادیکال‌های آزاد اکسیژن را در حین گرم شدن تجزیه کرده و از گسترش آتش جلوگیری کنند. از طرفی تولید زغال چوب در تانن‌ها بسیار زیاد است و ایجاد یک لایه متراکم زغال می‌تواند از تماس زیرآیند با حرارت و انتشار شعله جلوگیری کند. اسید تانیک به روش آزمایشگاهی و صنعتی از منابع مختلف گیاهی قابل تهیه بوده اما منبع اصلی تهیه نوع صنعتی گالا چینی^۱ است. برای استخراج اسیدتانیک از مخلوطی از آب و الکل (معمولا اتانول) استفاده شده و فرآیندهای مرسوم استخراج با حلال شامل غوطه‌وری، صاف کردن، تغلیظ و خشک کردن برای تهیه عصاره دنبال می‌شود (۸). ساختار شیمیایی TA به عنوان یک تانن، از خانواده فنل‌ها است که به عنوان تانن هیدرولیز شده و متراکم در گیاهان شناخته می‌شود. اسید تانیک از طریق گروه‌های عاملی OH به پروتئین‌ها، فلزات و کربوهیدرات‌ها متصل است (شکل ۲) (۱۵). بررسی رفتار حرارتی اسید تانیک با استفاده از آزمون TGA^۲ نشان می‌دهد که سه فاز با نرخ‌های مختلف از دست دادن جرم وجود دارد. بالاترین نرخ از دست دادن جرم در دمای ۱۸۲ درجه سانتی‌گراد در حدود ۵۸٪ مشاهده شده است. در مرحله سوم میزان جرم هدر رفته در اثر سوختن قندها و در حدود ۱۸ درصد است. بنابراین، تجزیه TA به آرامی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد (۸).



شکل ۲: ساختار شیمیایی تانن‌ها و اسید تانیک (۱۵).

Figure 2: Chemical structure of tannin and tannic acid (15).

اسید تانیک یک منبع طبیعی غنی از کربن است که می‌تواند گزینه مناسبی برای تهیه پوشش‌های مقاوم در برابر حریق باشد. تانن‌ها یک لایه محافظ در برابر گرما ایجاد می‌کنند به طوریکه ۵۵٪ از آن‌ها طی فرآیند سوزاندن به زغال تبدیل می‌شود. اگرچه درصد زغال ایجاد شده توسط اسید تانیک کمی کمتر و حدود ۲۸٪ است، اما همچنان گزینه مناسبی برای کاربرد در تهیه بازدارنده‌های حریق است (۸). در حال حاضر به دلیل اهمیت مسائل زیست محیطی توجه زیادی به جایگزینی محصولات مصرفی غیرطبیعی شده است، به عنوان مثال الیاف طبیعی بامبو گزینه مناسبی برای جایگزینی پلی پروپیلن هستند اما نقطه ضعف آن‌ها اشتعال‌پذیری بالا است. برای حل این

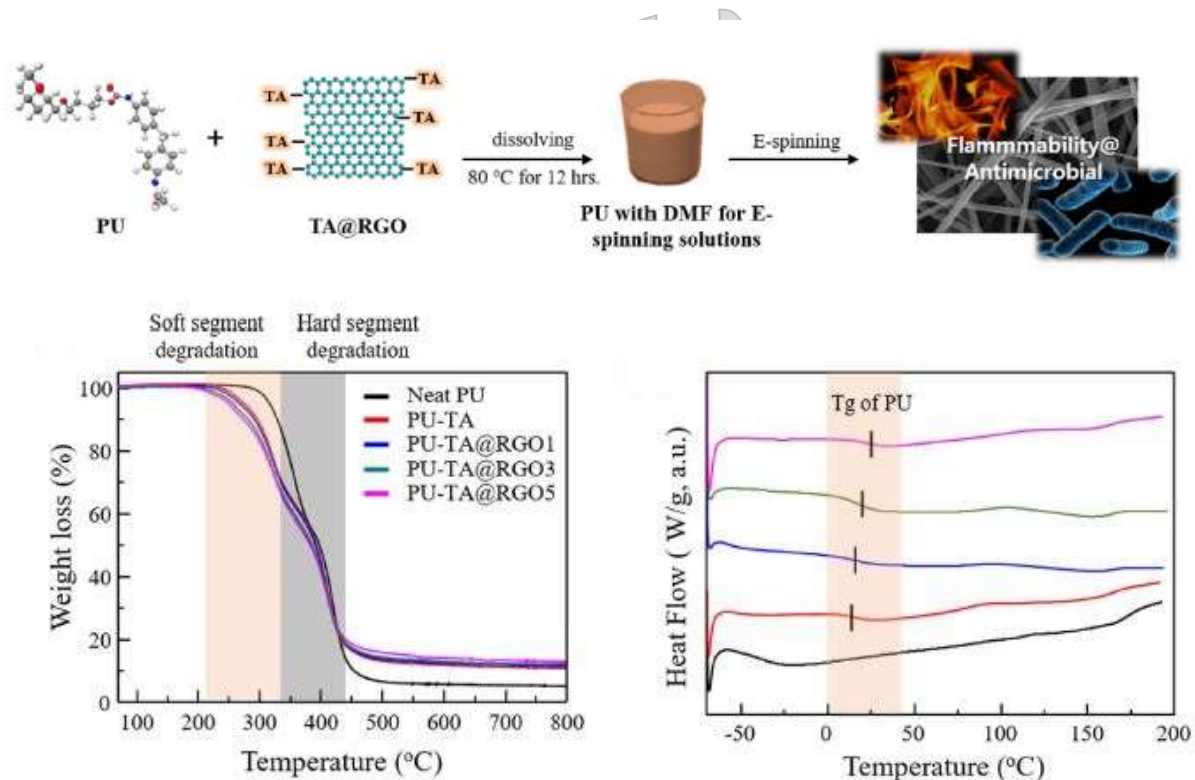
¹ Galla Chinensis

² Thermogravimetric analysis (TGA)

مقاله پذیرفته شده

محدودیت، یو و همکارانش یک پوشش ضد حریق مبتنی بر اسید تانیک و نانولوله هالوزیت (HNTs) تهیه کردند. نتایج نشان داد که ساختار کمپلکس تهیه شده از اسید تانیک و Fe^{3+} باعث بهبود پراکندگی HNTها در ماتریس الیاف و افزایش خواص مکانیکی و آبریزی می‌شود. از طرف دیگر، انتشار گرما و تولید دود به ترتیب $23/75$ و $23/44$ درصد کاهش می‌یابد. علاوه بر این، لایه متراکم ساخته شده از HNTs@TA- Fe^{3+} می‌تواند از گسترش شعله روی سطح فیبر جلوگیری کند (۱۶).

اگرچه اسید تانیک به عنوان منبع کربن شناخته می‌شود، گاهی اوقات منابع غنی از کربن دیگر مانند کیتوسان همراه با اسید تانیک برای بهبود عملکرد استفاده می‌شود. اسید تانیک را می‌توان برای محافظت از بسیاری از بسترها در برابر آتش استفاده کرد، اما گاهی اوقات، بازدارنده شعله حاوی اسید تانیک سازگاری ضعیفی با پلیمرها دارد، در این مورد، لازم است از سیلان به عنوان یک عامل جفت کننده برای بهبود عملیات سطح استفاده شود (۸). ژانگ و همکارانش یک پوشش ضد شعله از TA، تارتارمیک (TE) و Ca^{2+} برای کاربرد بر روی الیاف پنبه طراحی کردند. این روکش به دلیل وجود کلسیم، ماندگاری بالایی در شستشو دارد. از طرفی وجود کلسیم باعث گرافیتی شدن زغال چوب شده و کنترل شعله را تسهیل می‌کند. بررسی فرآیند سوزاندن پارچه‌ها نشان می‌دهد که مقدار زیادی گاز دی‌اکسید کربن آزاد شده که از دسترسی اکسیژن به پارچه جلوگیری می‌کند و آتش از این طریق کنترل می‌شود (۱۷). کیم و همکارانش از نانوذرات گرافن و اسید تانیک برای تهیه یک پوشش مقاوم در برابر شعله (TA@RGO) استفاده کردند. برای این منظور از روش الکترورسی استفاده شد و از درصدهای مختلف FR برای بررسی عملکرد آنها در برابر شعله استفاده شد (شکل ۳). نمودار TGA پلی‌یورتان خالص (PU)، پلی‌یورتان تصفیه شده یا TA و TA@RGO در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار TA@RGO، کاهش وزن به سرعت شروع شده که با دمای تخریب TA مطابقت دارد. همچنین در انتها تنها ۱۰ درصد الیاف پلی‌یورتان خالص باقی ماند که در صورت وجود بازدارنده شعله این مقدار افزایش می‌یابد. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که TA به داخل الیاف پلی‌یورتان نفوذ کرده و زغال چوب ایجاد کرده و از تولید شعله جلوگیری می‌کند (۱۸).



شکل ۳: سنتز شماتیک و نمودار TGA و DSC نمونه‌های آماده شده از TA@RGO (۱۸).
Figure 3: Schematic synthesis of TA@RGO and TGA and DSC diagram of prepared samples (18).

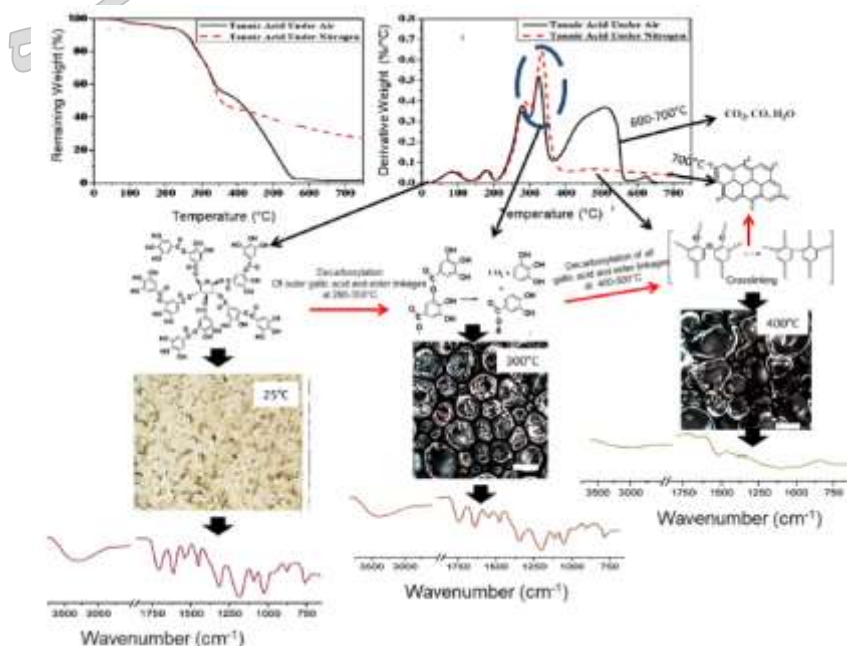
اکسیداسیون گروه هیدروکسی در ساختار اسید تانیک و تبدیل آن به گروه کینون در حضور رطوبت و pH افزایش می‌یابد و می‌تواند از گسترش رطوبت جلوگیری کند. پوشش‌های آب پایه مقاوم در برابر آتش به دلیل چسبندگی ضعیف و آسیب‌پذیری لایه محافظ کربن چندان مطلوب نیستند، اما وجود اسید تانیک می‌تواند تا حدودی بر این محدودیت‌ها غلبه کند. در واقع می‌توان از ویژگی‌های اکسیداسیون اسید تانیک برای بهبود این نوع پوشش‌ها استفاده کرد. اخیراً تحقیقاتی در مورد استفاده از اسید تانیک برای تهیه پوشش‌های ضد حریق سازه‌های فولادی انجام شده است. در این نوع پوشش‌ها از ترکیبات دوعدی مانند مکسن^۱، اکسید گرافن و نانو مواد جدید استفاده می‌شود تا ویژگی‌های خاصی به این نوع پوشش‌ها اضافه شود. به طور کلی، اسید تانیک می‌تواند گزینه بسیار امیدوار

^۱ MXene

مقاله پذیرفته شده

کننده‌ای برای تهیه پوشش‌های مقاوم در برابر شعله باشد (۸). معمولاً عصاره‌های طبیعی به دست آمده از گیاهان دارای تانن‌های قابل هیدرولیز هستند. اما عصاره به دست آمده از پوست درخت وات^۱ دارای تانن مترکم بوده که عملکرد آن در برابر آتش مورد ارزیابی قرار گرفته است. منحنی تخریب حرارتی این ماکرومولکول زیستی گیاهی نشان می‌دهد که تخریب وزنی عصاره در مراحل مختلف رخ داده است که ممکن است به دلیل وجود تانن‌های مختلف باشد (۸).

رفتار حرارتی اسید تانیک توسط محققان با روش‌های TG و Py-GCMS مورد ارزیابی قرار گرفته است. منحنی TGA اسید تانیک در اتمسفر نیتروژن و دمای ۶۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب تولید ۳۵ و ۲۰ درصد زغال را نشان می‌دهد. پیرولیز اسید تانیک بین ۲۷۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است و از مشتق منحنی TGA، دو پیک اصلی در ۲۷۰ و ۳۲۲ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است. محققان فرض کرده‌اند که تجزیه زنجیره‌های اسید گالیک اسید تانیک توسط دکربوکسیلاسیون رخ داده و دو دمای مذکور (۲۷۰ و ۳۲۲ درجه سانتی‌گراد) دماهای بحرانی تجزیه اسید تانیک هستند. براساس منحنی TGA، در دمای ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد، ۴۲/۱٪ از دست دادن جرم ثبت شده است و تجزیه ۴ واحد اسید گالیک زنجیره بیرونی از جمله پیوندهای استری تأیید می‌شود. ۸/۷ درصد از دست دادن جرم در ۳۲۲ درجه سانتی‌گراد ثبت شده است و به تجزیه یک واحد اسید گالیک با پیوند استری آن نسبت داده شده است. تصاویر میکروسکوپی از زغال اسید تانیک که به ترتیب در دمای ۲۷۰، ۳۲۲ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد باقی مانده است، نشان می‌دهد که قطر دانه‌های زغال به تدریج از دمای پایین‌تر به دمای بالاتر افزایش یافته است (۱۹، ۱۸). از ساختارهای مورفولوژیکی، انبساط حجمی و سیاهی ذغال ایجاد شده با افزایش تدریجی دما مشاهده شده است که تبدیل تدریجی ساختار زغال می‌تواند با تجزیه زنجیره‌های مختلف درون و بین مولکولی اسید تانیک مرتبط باشد. بررسی زغال ایجاد شده در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، تا حدی انسجام بین دانه‌های گنبدی شکل را نشان می‌دهد که ممکن است با پدیده درون مولکولی متقابل مرتبط باشد. محققان همچنین رفتار تجزیه حرارتی اسید تانیک در اتمسفر هوا را گزارش کرده‌اند بر خلاف ۲ پیک اصلی مشاهده شده از منحنی TGA اسید تانیک در اتمسفر نیتروژن، منحنی TG در اتمسفر هوا ۳ پیک اصلی را در دمای ۲۷۰، ۳۲۲ و ۵۰۸ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد و به ترتیب ۴۲/۱، ۸/۷ و ۴۷ درصد کاهش جرم را نشان می‌دهد (شکل ۴) (۲۰، ۲۱). ژیا و همکارانش جزئیات کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (Py-GC-MS) اسید تانیک را در اتمسفر بی‌اثر، در دمای ۴۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد مطالعه نمودند. نتایج نشان داد که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، دی‌اکسید کربن و بنزن تریول آزاد شده و بنزن تریول نتیجه دکربوکسیلاسیون لایه خارجی اسید گالیک ساختار تانن است و لایه داخلی اسید گالیک تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بدون تغییر باقی مانده است. پدیده تخریب را می‌توان به دو پیک تخریب اول مشاهده شده در ۲۷۹ و ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد نسبت داد. با این حال، طبق گزارش تأیید شده، نتیجه Py-GCMS در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که پیوندهای استری موجود بین حلقه‌های بنزن لایه بیرونی و داخلی نیز شکافته شده و دکربوکسیلاسیون لایه اسید گالیک داخلی با آزادسازی مواد غیرقابل اشتعال رخ داده است (۲۱).



شکل ۴: نمودار رفتار حرارتی ترکیب تانن پلی فنلی (۲۰).

Figure 4: Diagram of the thermal behavior of polyphenolic tannin compound (20).

¹ bark of wattle

² Xia

³ Benzene triol

مقاله پذیرفته شده

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، اسید تانیک به طور گسترده به عنوان یک افزودنی بازدارنده شعله برای اصلاح ساختار پنبه، پلی لاکتیک اسید، پلی اتیلن ترفتالات (PET)، رزین اپوکسی و الیاف مصنوعی و رزین آکریلیک استفاده می‌شود. برای مثال یک بازدارنده شعله از طریق ترکیب اسیدتانیک و اسید بوریک برای ضد حریق کردن پلی لاکتیک اسید تهیه شد. نتایج نشان داد که مقدار LOI در حضور بازدارنده در حدود ۲۴/۶ درصد افزایش می‌یابد که در کنترل حریق بسیار موثر است. تحقیقات نشان می‌دهد که اسید تانیک در ترکیب با فلزاتی مانند Fe^{+3} ، Zn^{2+} و Ni^{2+} عملکرد بهتری به عنوان بازدارنده حریق دارد. در پژوهشی میکروکره‌های توخالی پلی فسفازن (PHDTs) سنتز شده با تراکم اسید تانیک و ۴-۴ دی هیدروکسی بی‌فنیل با LDH طراحی، و بازدارنده شعله به نام PHDT@Co-LDH تهیه گردید. هنگامی که ۴ درصد وزنی از بازدارنده جدید شعله به رزین اپوکسی اضافه شد، مقدار LOI به ۲۹/۷ درصد افزایش یافت. وجود این بازدارنده می‌تواند کربنیزه شدن ماتریس رزین اپوکسی را تقویت کرده و رادیکال‌های آزاد را برای پایان دادن به گسترش حریق جذب کند. یک بازدارنده حریق جدید (APP@ATNi) با ترکیب الکتروستاتیک گوانین، اسید تانیک و Ni^{2+} تهیه و بر روی آلومنیوم پلی فسفات استفاده شد. با استفاده از ۱۵٪ وزنی از این بازدارنده در ماتریس رزین اپوکسی، مقدار LOI به ۳۳/۵ درصد افزایش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که عملکرد بازدارنده شعله و کنترل دود کامپوزیت‌های تهیه شده در حضور بازدارنده‌های شعله به طور قابل توجهی بهبود یافته است. فنوکسی تولید شده در طی احتراق به عنوان یک حذف کننده رادیکال‌های آزاد عمل کرده و آمونیوم پلی فسفات و گوانین در هنگام احتراق، گاز غیر قابل اشتعال تولید کرده و دسترسی اکسیژن را محدود می‌کنند. حضور نیکل، کربن‌سازی اسید تانیک را تقویت کرده تا ساختار لایه کربنی متراکم و پایدار برای محافظت بهتر از بستر تشکیل شود (۲۳).

جدول ۵: فرمولاسیون و عملکرد کامپوزیت‌های مختلف با TA به عنوان یک بازدارنده معمولی شعله (۲۳).
Table 5: The formulation and performance of various composites with TA as a flame retardant (23).

substrate	FR	LOI (%)	pHRR decrease (%)	THR decrease (%)
PLA	10 wt% LC-PA/TA	26.9	24.5	21.1
PLA	5 wt% BA-TA-MEL	27.1	15.3	6.9
PLA	17 wt% TA-3 wt% OMMT	-	50	9.4
BPC	5 wt% chitosan/TA@5% HNT	22.5	30.4	17.1
PE	4.0 wt% PHDT@FeCo-LDH	29.7	28.3	52.1
PE	APP@TA/adenine/Ni	33.5	46.3	29.1
PS	20 wt% PER/APP/TGE	35.5	53.8	43.4
Cotton	DETA-TA-PA	35.5	91.2	58.1
Cotton	TA-NaOH	35.5	81.8	68.75
Cotton	TA/B@PDA	34	49.1	31.9
PAN	2 wt% TA-MoS ₂	30.2	38.1	29.7
PAN	8BL TFMCB	28.5	68	65.2
PU	5 wt% TA@RGO	26	31.0	25.9
PU	5 wt% TA-B@CNT	34.8	32.8	25.1
Natural Rubber	60 wt% APP/TA@GE	32.1	39.4	37.3
PVC	10 wt% MH@PASn@TAZn	30.3	42.2	1.05
Nylon 6	15 wt% TC/TA	25	52.1	17.4

Polyactic acid (PLA), Bamboo/PLA composites (BPC), Polyethylene (PE), Polystyrene (PS), Polyurethane (PU), Polyvinyl chloride (PVC), Flame retardant (FR), Limiting oxygen index (LOI), Peak heat release rate (pHRR), Total heat release rate (THR).

۵- چشم اندازها و چالش‌های بازدارنده‌های زیستی شعله

¹ polyphosphazene microspheres (PHDTs)

مقاله پذیرفته شده

نیاز به کاهش خطر آتش سوزی و رعایت مقررات ایمنی باعث شده است که کنترل حریق مواد پلیمری به یک نگرانی اساسی تبدیل شود. تاکنون تعداد زیادی بازدارنده شعله کارآمد برپایه هالوژن، مواد معدنی و سایر ترکیبات تهیه شده است. با این حال، کاربرد برخی از این مواد به ویژه بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار به دلیل نگرانی‌های زیست محیطی و سلامت انسان محدود شده است. علاوه بر این، آگاهی روزافزون در مورد نیاز به کاهش اثرات زیست محیطی مواد، باعث توسعه پلیمرها و افزودنی‌های جدید به دست آمده از منابع تجدیدپذیر شده است. در نتیجه، علاقه فزاینده‌ای به توسعه مواد بازدارنده شعله برای کاربرد در مواد پلیمری وجود دارد. تحقیقات زیادی با نتایج علمی عالی و پتانسیل تجاری شدن در این خصوص انجام شده است. اکثر مواد با پایه زیستی به دلیل حضور سایر ترکیبات مانند قندها، پروتئین‌ها و ساکاریدها به اصلاحات اضافی نیاز دارند. افزودن عناصر بازدارنده شعله به مولکول‌های زیستی مانند سیلیکون، فسفر و نیتروژن، در حال حاضر روش اساسی برای اصلاح بازدارنده شعله زیستی است. با این حال، هنوز موانع زیادی برای توسعه بازدارنده‌های شعله زیستی وجود دارد که لازم است مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد. برخی از این موانع عبارتند از (۸):

از آنجایی که بازدارنده‌های شعله زیستی دارای بازده بازدارندگی پایینی هستند، معمولاً غلظت بالایی برای دستیابی به سطح قابل قبولی از بازدارندگی شعله لازم است. از سوی دیگر، خواص مکانیکی می‌تواند به طور قابل توجهی تحت تاثیر بارگذاری افزودنی بالا قرار گیرد. باقیمانده زغال ایجاد شده توسط بازدارنده‌های زیستی، در طول احتراق به اندازه کافی پایدار نیست. در نتیجه پایداری حرارتی بازدارنده شعله زیستی نسبتاً کم است.

در برخی موارد پیچیدگی‌هایی در فرایند سنتز و دیسپرسیون وجود دارد که مانعی برای صنعتی شدن بازدارنده‌های شعله زیستی شده است. از طرف دیگر فرایندهای گران قیمت و هزینه‌های غیرمستقیم برای صنعتی شدن این مواد مشکلاتی را فراهم کرده است. بنابراین، این موانع و چالش‌ها باید در تحقیقات آینده در مورد بازدارنده‌های شعله زیستی در نظر گرفته شوند. از طرف دیگر توسعه بازدارنده‌های شعله زیستی یک چشم‌انداز پایدار برای کاربردهای صنعتی و حفظ محیط زیست است. بنابراین تحقیقاتی در خصوص موارد و موضوعات زیر باید برای معرفی بازدارنده‌های شعله زیستی جدید و کارآمد مورد توجه قرار گیرد.

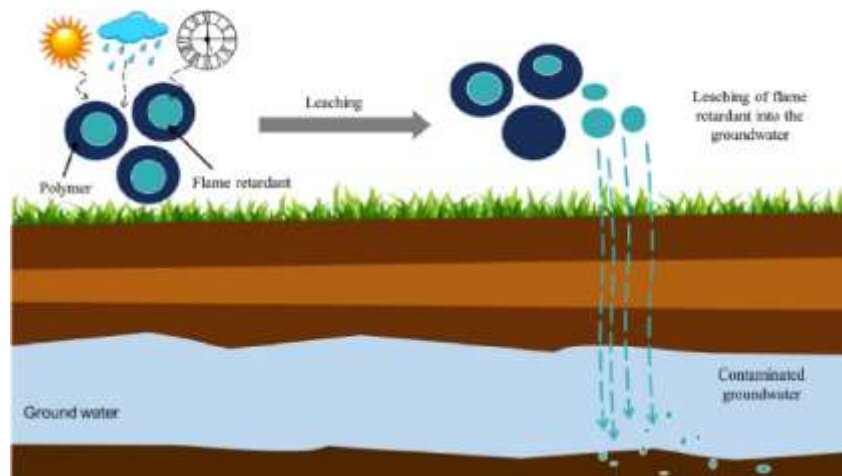
منابع جدید: مطالعه گسترده مواد زیستی و پیشرفت مداوم فناوری استخراج، معرفی روش‌های مبتکرانه‌تر و متنوع‌تری که می‌توانند منجر به تولید بازدارنده شعله جدید شود، مورد بررسی قرار گیرند. در عین حال، استفاده از ضایعات زیستی، به عنوان مواد خام برای تولید بازدارنده‌های شعله سازگار با محیط زیست و با قیمت پایین مورد توجه قرار گیرد.

پیشرفت های نوین در توسعه مواد جدید: عامل‌دار کردن بازدارنده‌های شعله زیستی، مانند افزودن گروه‌های شیمیایی با عملکردهای متعدد به مولکول‌ها، می‌تواند تاخیر اشتعال را افزایش داده، سازگاری بازدارنده‌ها با ماتریس پلیمری را بهبود بخشد و کاربردهای جدیدی را برای پلیمرها معرفی نماید.

مدیریت هزینه: فرآیندهای سبز (مانند فرآیندهای بدون حلال، ساده و حلال سبز) که از نظر قیمت مقرون به صرفه باشد، باید مورد بررسی قرار گیرد. همچنین معرفی منابع انرژی جایگزین و ایمن نیاز به بررسی دقیق دارد (۲۴، ۸).

امروزه، ساختمان‌سازی توسعه و سرعت بالایی یافته و برای مقاوم‌سازی آن‌ها در برابر آتش از مواد مختلفی که اغلب پلیمری هستند، استفاده می‌شود. استفاده از این مواد برای افزایش ایمنی و کاهش خسارات مالی و جانی بسیار مفید است، اما خطرات زیست محیطی زیادی دارند. پلاستیک‌ها در برابر عوامل محیطی مانند دما، باران، نور خورشید و تغییرات جوی مقاوم هستند اما به مرور زمان تخریب می‌شوند. بخشی از این زباله‌ها وارد محیط اطراف می‌شوند و بخشی دیگر از آلودگی مربوط به جدا شدن مونومرها و ورود به هوا یا خاک است (شکل ۵). آمارهای بین‌المللی نشان می‌دهد که تنها ۹ تا ۱۱ درصد پلاستیک‌ها بازیافت می‌شوند و بقیه در محل‌های دفن زباله باقی می‌مانند. سوزاندن پلاستیک‌ها باعث آزاد شدن گازهای سمی شده و زباله‌های پلاستیکی به مرور زمان تخریب می‌شوند. این زباله‌ها توسط پرندگان، دام‌ها و آبزیان در اندازه‌های مختلف بلعیده شده و باعث آلودگی ثانویه در تولید غذای انسان می‌شوند. در صورت استفاده از ترکیبات شیمیایی به ویژه هالوژن‌ها در بازدارنده‌های آتش، این ترکیبات به تدریج وارد محیط شده و افزایش خطرناکی در تولید بیماری‌ها و حساسیت‌ها دارند. آلاینده‌های باقی مانده در سامانه از ترکیبات ضد حریق در محصولات الکترونیکی نیز استفاده می‌شود که پس از پایان عمر به صورت زباله در طبیعت رها می‌شوند. بخش بزرگی از بازدارنده‌های حریق در صنعت قطعات الکترونیکی بر پایه ترکیبات هالوژن‌دار است که باعث آلودگی خاک می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که غلظت بالایی از بازدارنده‌ها در خاک محل‌های دفن زباله وجود دارد که توسط عوامل طبیعی مانند باد و باران پخش می‌شوند. مطالعه‌ای در مورد میزان ترکیبات ضد حریق هالوژن‌دار منتشر شده از تلویزیون‌های قدیمی در آب و خاک انجام شد. نتایج نشان داد که با گذشت زمان، سرعت رهاسازی هالوژن‌ها کاهش یافته، اما غلظت آن‌ها بیشتر از مقدار مجاز بود و میزان رهاسازی در آب بیشتر از خاک تخمین زده شد. نکته دیگر این است که سرعت رهاسازی در مجاورت ترکیبات و مواد آلی افزایش یافته، بنابراین میزان آلودگی در محل جمع‌آوری زباله که انواع مواد آلی وجود دارد، بیشتر خواهد بود. شدت سمیت بر اساس غلظت مواد شیمیایی آزاد شده و نوع جاذب متفاوت است، اما نکته مهم این است که خطرات زیست محیطی استفاده از ترکیبات شیمیایی به عنوان بازدارنده آتش در خاک، آب، پرندگان، جلبک‌ها و حیوانات نادیده گرفته شده است. بنابراین، معرفی و استفاده از بازدارنده‌های زیست تخریب‌پذیر برای کاهش خطرات ذکر شده حائز اهمیت است (۲۶، ۲۵).

مقاله پذیرفته شده



شکل ۵: تصویر شماتیک از انتشار مونومرهای بازدارنده شعله در محیط زیست (۲۴).

Figure 5: Schematic illustration of the release of flame retardant monomers in the environment (24).

۶- نتیجه گیری

توجه روزافزون به حفظ محیط زیست و کاهش آلاینده‌ها و مواد سمی باعث شده است که استفاده از منابع طبیعی در بسیاری از فناوری‌ها از جمله مواد بازدارنده شعله مورد توجه قرار گیرد. کنترل آتش از اهمیت بالایی برای کاهش خسارات مالی و جانی برخوردار است که در حال حاضر توسط بازدارنده‌های شیمیایی تولید کننده گازهای سمی و پسماندهای خطرناک و آلاینده انجام می‌شود. استفاده از مواد طبیعی به دلیل سهولت تهیه و قیمت پایین می‌تواند جایگزین مناسبی برای ترکیبات شیمیایی در پوشش‌های ضد حریق باشد. ترکیباتی مانند کیتوسان، لیگنین، دکستروزین، اسید فیتیک و تانن‌ها برای این منظور مناسب هستند. زیرا آن‌ها به دلیل حضور گروه هیدروکسی در مجاورت آتش وارد واکنش استری شدن شده و با تولید کربن از توسعه آتش جلوگیری می‌کنند. تانن‌ها در بسیاری از گیاهان وجود داشته که دارای تعداد کربن و هیدروکسی بالایی می‌باشند. ساختار شیمیایی تانن‌ها سبب تسریع فرایند تولید زغال در حین احتراق شده و باقیمانده کربن تولید شده به صورت یک لایه پایدار بر روی سطح ایجاد شده و رادیکال‌های فنوکسی سبب کنترل رادیکال‌های آزاد و کنترل آتش می‌شوند. برای حل مشکل اشتعال پذیری آن‌ها از نانومواد استفاده می‌شود که در حداقل تولید دود تا ۲۰٪ کاهش می‌یابد. یک رویکرد دیگر برای بهبود عملکرد تانن‌ها تهیه کمپلکس با استفاده از فلزات دو ظرفیتی مانند کلسیم بوده که میزان تولید کربن را در حین احتراق بهبود می‌دهد. استفاده از ساختارهای دوبعدی مانند گرافن یا مکسن در ترکیب با تانن‌ها می‌تواند عملکرد مقدار LOI را تا ۳۳ درصد افزایش دهد.

تشکر و قدردانی

از پشتیبانی و حمایت پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه تشکر و قدردانی می‌گردد.

تعارض منافع

در این مقاله هیچ گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

۷- منابع

1. Samiee R, Montazeri Sh, Ramezanzadeh B, Mahdavian M, Ce-MOF nanorods/aluminum hydroxide (AlTH) synergism effect on the fire-retardancy/smoke-release and thermo-mechanical properties of a novel thermoplastic acrylic intumescent composite coating, *Chem Eng J.* 2022;428:132533. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132533>.
2. Hennebert P. Concentrations of brominated flame retardants in plastics of electrical and electronic equipment, vehicles, construction, textiles and non-food packaging: a review of occurrence and management. *Detritus.* 2020;12:34-50. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2020.13997>.
3. Ma X, Chen J, Zhu J, Yan N. Lignin-based polyurethane, recent advances and future perspectives. *Macromol. Rapid Commun.* 2020;42:2000492. <https://doi.org/10.1002/marc.202000492>.
4. Morgan J, Hurlley Guillermo, R. *SFPE handbook of fire protection engineering.* Fifth Edit. New York: 1 Springer, New York, 2016;581-606.
5. Yang Y, Haurie L, Wang DY. Bio-based materials for fire retardant application in construction products: A review. *J Therm Anal Calorim.* 2022;147:6563-6582. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-11009-5>.
6. Wang X, Kalali EN, Wan JT, Wang D.Y. Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials. *Prog Polym Sci.* 2017; 69: 22-46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.001>.

مقاله پذیرفته شده

7. Chukwunwike SA, Okafor KJ. A review on some selected bio-based (green) flame retardants, research & reviews. *J Eng Technol.* 2019; 8: 38-44.
8. Wang X, Yang G, Guo, H. Tannic acid as biobased flame retardants: A review. *Anal Appl Pyrolys.* 2023;174:106111. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106111>.
9. Nabipour H, Wang X, Song L, Hu Y. A fully bio-based coating made from alginate, chitosan and hydroxyapatite for protecting flexible polyurethane foam from fire. *Carbohydr Polym.* 2020;246:116641. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116641>.
10. Yue X, Li Y, Li J, Xu Y. Improving fire behavior and smoke suppression of flame-retardant PBS composites using lignin chelate as carbonization agent and catalyst. *J Appl Poly Sci.* 2021; 138, 51199. <https://doi.org/10.1002/app.51199>.
11. Hosseinneshad M, Gharanjig K, Adeel S, Mahmoudi Nahavandi A. Clean dyeing of wool yarns using oleaster fruit components as new bio-mordant: a step toward reducing agricultural waste. *Clean Technol Environ. Policy.* 2023;25:3149-3160. <https://doi.org/10.1007/s10098-023-02563-7>.
12. Peng H, Wang D, Fu S. Tannic acid-assisted green exfoliation and functionalization of MoS₂ nanosheets: significantly improve the mechanical and flame-retardant properties of polyacrylonitrile composite fibers. *Chem. Eng. J.* 2020;384: 123288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123288>.
13. Zhang L, Wang Q, Jian RK, Wang DY. Bioinspired iron-loaded polydopamine nanospheres as green flame retardants for epoxy resin via free radical scavenging and catalytic charring. *J Mater Chem.* 2020;8:2529-2538. <https://doi.org/10.1039/C9TA11021F>.
14. Hosseinneshad M, Zakermoghaddam N, Gharanjig K. Review on application of tannins in dyeing and coating. *J Stud Color World.* 2024; 14(1):71-85. <https://doi.org/10.1001/1.22517278.1402.14.1.6.1>.
15. Aristri MA, Lubis MAR, Iswanto AH, Fatiasari W, Sari RK, Antov P, Gajtanska M, Papadopoulos AN, Pizzi A. Bio-based polyurethane resins derived from tannin: source, synthesis, characterisation, and application. *Forests.* 2021; 12: 1516. <https://doi.org/10.3390/f12111516>.
16. Yu F, Ba Z, Gao Z, Wang Y, Xie Y, Wang H, Qiu Z, Xiao Z. Modification with lignin-based N-P flame retardant to improve the flame retardancy and smoke suppression of wood. *Chem Eng J.* 2024; 439: 152827. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152827>.
17. Zhang AN, Liu B, Zhao HB, Wang YZ. Eco-friendly and durable flame-retardant coating for cotton fabrics based on dynamic coordination of Ca²⁺-tannin acid. *Prog Org Coat.* 2022;170:106964. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106964>.
18. Kim YN, Ha YM, Park JE, Kim YO, Jo JY, Han H, Lee DC, Kim J, Jung YC. Flame retardant, antimicrobial, and mechanical properties of multifunctional polyurethane nanofibers containing tannic acid-coated reduced graphene oxide. *Polym Testing.* 2021; 93: 107006. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107006>.
19. Basak S, Raja ASM, Saxena S, Patil PG. Tannin based polyphenolic bio-macromolecules: Creating a new era towards sustainable flame retardancy of polymers. *Polym Degrad Stab.* 2021;198:109603. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109603>.
20. Ahmad N, Alam M, Naushad M, Ansari A. Thermal decomposition and kinetic studies of tannic acid using model free methods. *J Chilean Chem Soc.* 2018;63:382. <http://dx.doi.org/10.4067/s0717-97072018000103824>.
21. Nam S, Condon BD, Xia Z, Nagarajan R, Hinchliffe DJ, Madison CA. Intumescent flame retardant cotton produced by tannic acid and sodium hydroxide. *J Anal Appl Pyrol.* 2017;126:239. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.06.003>.
22. Wang M, Yin GZ, Yang Y, Fu W, Diaz Palencia JL, Zhao J, Wang N, Jiang Y, Wang DY. Bio-based flame retardants to polymers: A review. *Adv Indust Eng Polym Res.* 2023;6(2):132-155. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.07.003>.
23. Wang X, Yang G, Guo H. Tannic acid as biobased flame retardants: A review. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2023;174:106111. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106111>.
24. Mensah RA, Shnmugam V, Narayanan S, Renner JS, Babu K, Neisiany RE, Forsth M, Sas G, Das O. A review of sustainable and environment-friendly flame retardants used in plastics. *Polym Testing.* 2022;108:107511. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107511>.
25. Guo H, Zheng X, Luo X, Mai B. Leaching of brominated flame retardants (BFRs) from BFRs-incorporated plastics in digestive fluids and the influence of bird diets. *J Hazard Mater.* 2020;393:122397. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122397>.
26. Zhang J, Wu X, Guo H, Zheng X, Mai B. Pollution of plastic debris and halogenated flame retardants (HFRs) in soil from an abandoned e-waste recycling site: do plastics contribute to (HFRs) in soil, *J Hazard Mater.* 2021;410:124649. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124649>.