

The effect of diammonium phosphate and nanoclay on the flame retardancy and strength properties of paper made from bagasse soda pulp

Soliman Zaheri^{*1}, Ali Ghasemian², Mohammad Reza Dehghani firuzabadi³
and Ghasem Asadpur⁴

1*-Corresponding Author, Ph.D. Graduate in Wood and Cellulosic Products Engineering – Cellulosic Industries, Department of Paper Science and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, Email: soleiman.zaheri@yahoo.com

2-Professor, Dept. of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

3-Associate Prof., Dept. of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

4-Associate Prof., Dept. of , Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

Received: 11 March 2025 Revised: 20 April 2025 Accepted: 24 May 2025 Published online: 19 September 2025

Abstract

Background and Objective: Cellulose-based paper is an important renewable resource composed of cellulose, hemicelluloses, and lignin. Due to its advantages, such as lightweight, flexibility, cost-effectiveness, and eco-friendliness, it is widely used. However, paper is inherently flammable. Therefore, modifying paper with organic flame retardants is significant for reducing fire hazards and expanding the range of applications for cellulose-based paper. This study investigates the effect of diammonium phosphate and nanoclay combined with cationic starch on the properties of paper produced from soda bagasse pulp.

Materials and Methods: For this purpose, paper was prepared from soda bagasse pulp obtained from Pars Paper Factory with a basis weight of 120 g/m² and an average thickness of 0.185 mm. A coating solution containing 10%, 20%, and 30% of either diammonium phosphate or nanoclay and 10% of cationic starch (totally 6 solutions) were prepared. Then, the paper was coated with 25 milliliters of each solution. The coating process was performed using an Auto Bar Coater, and the samples were dried in an oven at 60–65°C for 10 minutes. After drying, the samples were kept at room temperature for two days. Various tests were conducted, including liquid penetration resistance (Cobb test), thickness, contact angle, tensile strength, bursting strength, and tearing resistance. Additionally, fire-related properties such as thermal stability, burning behavior, and vertical flammability were examined.

Results: Coating paper with diammonium phosphate (DAP) and montmorillonite nanoclay in the presence of cationic starch improved the paper's hydrophobic properties and flame resistance. However, overall, the DAP-coated papers demonstrated better performance compared to those coated with nanoclay. This superiority is due to the formation of uniform layers and the blockage of surface pores, which prevents water penetration and increases hydrophobicity compared to



nanoclay-coated and control samples. The use of DAP at an optimal concentration of 20% increased tensile strength but led to a reduction in tear and burst strength. At higher concentrations, this coating played more effective role in enhancing the mechanical properties of the paper. Increasing the concentration of diammonium phosphate to 30% significantly increased the char yield, indicating improved thermal resistance of the paper. Both coating materials reduced the thermal decomposition temperature and increased the char yield, acting as barriers to prevent further combustion. In vertical flammability tests, DAP-coated papers at higher concentrations exhibited shorter ignition times and lower char lengths, displaying self-extinguishing behavior. The results of Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the flame-retardant performance in the condensed phase. Furthermore, the thermogravimetric analysis (TGA) of the samples showed that the treated samples had the highest char residue percentage compared to the control sample. The flame propagation pattern analysis also indicated improved fire resistance properties in the treated samples compared to the untreated ones. Additionally, all strength properties (such as tensile strength, burst strength, and tear strength) improved in the treated samples. Overall, this study demonstrated that coating with either diammonium phosphate or nanoclay in the presence of cationic starch significantly improves the physical and flame resistance properties of bagasse paper. Notably, using DAP at a 30% concentration increased the char yield to 48.165%, equivalent to a 133% increase compared to the control sample and a 111% increase compared to nanoclay. These findings confirm that modifying paper made from bagasse soda pulp with this combination enables the production of paper with high flame-retardant properties, favorable char yield, and no emission of harmful substances such as halogens or formaldehyde.

Conclusion: Overall, using diammonium phosphate and nanoclay in the presence of cationic starch as a coating material can improve the physical and mechanical properties of bagasse paper, making it more suitable for flame-resistant applications. Thus, these treated paper sheets can be used as fire-resistant paper-based materials.

Keywords: Coating, flame retardancy, bagasse soda pulp.

اثر دی‌آمونیم فسفات و نانورس بر دی‌رسوزکنندگی و ویژگی‌های مقاومتی کاغذ حاصل از خمیر سودای باگاس

سلیمان ظاهری^{*۱}، علی قاسمیان^۲، محمدرضا دهقانی فیروزآبادی^۳ و قاسم اسدپور^۴

*۱- نویسنده مسئول، دانش‌آموخته دکتری مهندسی چوب و فراورده‌های سلولزی، صنایع سلولزی، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ،

دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران، پست الکترونیک: soleiman.zaheri@yahoo.com

۲- استاد، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

۳- دانشیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

۴- دانشیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۲۱ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۱/۳۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۰۳ تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۶/۲۸

چکیده

سابقه و هدف: کاغذ سلولزی یک منبع مهم تجدیدپذیر است و از سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین تشکیل شده است. به دلیل مزایای آن در سبک‌وزن، انعطاف‌پذیری، کم‌هزینه و دوستدار محیط‌زیست بودن استفاده می‌شود. با این حال، کاغذ سلولزی به‌طور ذاتی قابل‌اشتعال و سوختن است. در نتیجه، اصلاح کاغذ با مواد کندسوزکننده آلی برای کاهش مقدار بلایای آتش‌سوزی و گسترش دامنه کاربرد کاغذ سلولزی قابل‌توجه است. این مطالعه به بررسی تأثیر دی‌آمونیم فسفات و نانورس به همراه نشاسته کاتیونی بر ویژگی‌های کاغذ تولید شده از خمیر سودا باگاس پرداخته است.

مواد و روش‌ها: برای این منظور، کاغذ حاصل از خمیر سودای باگاس کارخانه پارس با وزن پایه 120 g/m^2 و ضخامت میانگین 0.185 mm تهیه شد. سپس محلول‌های مختلف پوشش‌دهی با دی‌آمونیم فسفات و یا نانورس با غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد و ۱۰ درصد نشاسته کاتیونی تهیه شدند. برای پوشش دادن کاغذ از ۲۵ میلی‌لیتر از هر کدام از محلول‌ها استفاده شد. عملیات پوشش‌دهی با استفاده از دستگاه Auto Bar Coater انجام شد و نمونه‌ها در آون با دمای ۶۵-۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه خشک شدند. پس از خشک‌شدن، نمونه‌ها به مدت ۲ روز در دمای محیط قرار گرفتند. آزمون‌های مختلفی مانند مقاومت به نفوذ مایعات (آزمون Cobb)، ضخامت، زاویه تماس، مقاومت به کشش، مقاومت به ترک‌یدن و مقاومت به پاره شدن بر روی نمونه‌ها انجام شد. همچنین ویژگی‌های آتش کاغذ شامل: پایداری حرارتی و سوختن و اشتعال‌پذیری عمودی نیز بررسی شد. نتایج حاصل از هر مرحله، آنالیز آماری شده و مورد بحث و نتیجه‌گیری قرار گرفت.

نتایج: پژوهش حاضر نشان داد که پوشش‌دهی با دی‌آمونیم فسفات و نانورس در حضور نشاسته کاتیونی، موجب بهبود قابل توجه خواص مکانیکی، کاهش نفوذپذیری آب، و افزایش مقاومت در برابر شعله شد به‌ویژه، استفاده از دی‌آمونیم فسفات در غلظت ۳۰ درصد، بازده زغال را به ۴۸/۱۶۵ درصد رساند که معادل افزایش ۱۳۳ درصدی نسبت به نمونه شاهد و ۱۱۱ درصدی نسبت به نانورس بود. همچنین، پوشش‌های دارای نانورس نیز عملکرد مناسبی در کاهش اشتعال‌پذیری نشان دادند، اگرچه اثربخشی دی‌آمونیم فسفات در غلظت‌های بالا چشمگیرتر بود. این نتایج تأیید می‌کند که اصلاح کاغذ حاصل از خمیر سودای باگاس با این ترکیب، امکان تولید کاغذ با خواص بازدارندگی شعله بالا و ایجاد رفتار خود خاموش شونده گی، بازده زغال مطلوب و بدون انتشار مواد مضر مانند هالوژن یا فرمالدئید را فراهم می‌سازد.

نتیجه‌گیری: استفاده از دی‌آمونیم فسفات و نانورس در حضور نشاسته کاتیونی به‌عنوان مواد پوششی می‌تواند ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذ باگاس را بهبود ببخشد و آن را برای کاربردهای مختلف مقاوم به شعله مناسب‌تر سازد. به‌طور کلی کاغذهای پوشش‌داده شده با دی‌آمونیم فسفات در مقایسه با نانورس، ویژگی‌های نسبتاً بهتری را نشان دادند. لذا نتایج پژوهش حاضر تأیید می‌کند که با این اصلاح می‌توان کاغذ حاصل از خمیر کاغذ سودای باگاس را با ویژگی‌های مقاومت به آتش بسیار خوب، بازده بالای بازدارندگی شعله

و بدون انتشار هالوژن یا فرمالدئید تولید کرد.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌دهی، کندسوزی، خمیر سودای باگاس

مقدمه

کاغذ سلولزی یک منبع مهم تجدیدپذیر است و از سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین تشکیل شده است (Kazuaki, 2018). به دلیل مزایای آن در سبک‌وزن، انعطاف‌پذیری، کم‌هزینه و دوستدار محیط‌زیست بودن استفاده می‌شود (Dong, 2017). با این حال، ماهیت قابل اشتعال سلولز، یکی از محدودیت‌های اصلی آن در برخی از کاربردهای حساس به آتش محسوب می‌شود؛ بنابراین، بهبود مقاومت در برابر اشتعال این مواد از طریق استفاده از افزودنی‌های کندسوزکننده، توجه زیادی را به خود جلب کرده است (Basak et al., 2015). در نتیجه، اصلاح کاغذ با مواد کندسوزکننده آلی برای کاهش مقدار بلایای آتش‌سوزی و گسترش دامنه کاربرد کاغذ سلولزی قابل توجه است.

استفاده از کاغذهای کندسوزشده به‌عنوان یک مانع حرارتی و محافظ در برابر گرمای خارجی در کاربردهایی مانند کاغذدیواری، روکش درب، درون دیوارهای دوجداره پیش‌ساخته، عایق کابل برق، صنایع واشرسازی و به‌طور گسترده‌ای در بسته‌بندی، تزئینات و دکوراسیون داخلی که در آنها به ضد اشتعال نیاز است استفاده می‌شود. سازوکار سوختن کاغذ از شکستن پیوند هیدروژنی سلولز سرچشمه می‌گیرد (Browne et al., 1958). Bozic و همکاران (۲۰۱۴) فسفریله کردن آنزیمی نانوالیاف سلولزی را با استفاده از هگزوکیناز و آدنوزین-۵-تری فسفات در حضور یون‌های منیزیم بررسی کردند. با توجه به شرایط عملیاتی، حداکثر تا ۸/۸ درصد فسفر به سلولز افزوده شد. در نمونه اخیر، مقدار زغال باقیمانده حاصل از نانوالیاف سلولزی فسفریله شده در دمای ۶۰۰°C، تقریباً ۵۷ درصد بود که رقم قابل توجهی است. این موضوع، ظرفیت کاربردی سلولز اصلاح‌شده آنزیمی را به‌عنوان کندسوزکننده نشان می‌دهد (Howell et al., 2014). Pan و همکاران (۲۰۱۴) مشتقات سلولزی حاوی فسفر و

نیتروژن تهیه کردند. آنان در ابتدا سلولز میکرو کریستالی را توسط اسید فسفریک و در اوره مذاب، فسفریله کردند، سپس برای دستیابی به محصول نهایی (CPA)، سلولز فسفریله‌شده را با هیدروکسید آمونیوم (آب آمونیاک) واکنش دادند. زیست‌کندسوزکننده مذکور در نسبت‌های مختلف صفر تا ۱۵ درصد با پلی‌وینیل الکل ترکیب شد. CPA سبب کاهش ثبات حرارتی چندسازه‌ها شد و انتشار زود هنگام فسفریک اسید سبب آب‌زدایی سلولز همراه با دی‌پلیمریزه شدن آن گردید؛ بنابراین در بیشترین نسبت مورد استفاده، بازده تشکیل زغال تا ۱۹/۴ درصد افزایش یافت. پلی‌فسفات آمونیوم به‌عنوان یکی از کندسوزکننده‌های تورمی حاوی فسفر شناخته می‌شود که اغلب در محدوده وزنی ۳۰-۱۵ درصد به‌کار می‌رود. برخی از تحقیقات به تأثیرات دوگانه بیوتکنولوژی و نانو-تکنولوژی به‌منظور دستیابی به کندسوزکننده‌های نوین پرداخته‌اند. برای نمونه، در مطالعات گوناگونی به کارایی برجسته نانو ذرات به‌همراه ترکیبات فسفردار بر روی رفتار حرارتی نانوکریستال‌های سلولزی اشاره شده است. در تحقیقی Silva و همکاران (۲۰۱۲) نتیجه گرفتند که وجود گروه‌های فسفات در ساختار نانوالیاف سلولزی یا به بیانی دیگر، نانوالیاف سلولزی فسفریله شده با استفاده از دی‌آمونیم فسفات و اوره به‌عنوان کندسوزکننده، می‌تواند سبب بهبود قابل توجه ویژگی‌های بازدارندگی حرارتی نانوالیاف سلولزی شود (Pan et al., 2014). آب‌گریزی از طریق اصلاح شیمی سطحی و انتقال ترشوندگی (برهم‌کنش مایع-جامد) بر روی سطوح سلولزی به‌دست می‌آید. افزون بر این، آب‌گریزی را می‌توان بوسیله اصلاح سطحی با میکرو ذرات و نانو ذرات نیز به‌دست آورد (Shen et al., 2012).

نانورس‌ها در دماهای بالا ساختارهای منسجم و لایه‌های محافظتی ایجاد می‌کنند که مانع از نفوذ اکسیژن و گازهای اشتعال‌زا به سطح کاغذ می‌شوند و به‌عنوان عایق حرارتی عمل

و افزایش تشکیل لایه‌های زغال محافظ می‌شود. این لایه زغال به کاهش انتقال گرما و جلوگیری از گسترش آتش کمک کرده و مانع از تجزیه سریع‌تر ساختار سلولزی در دماهای بالا می‌شود ([Weil et al., 2015](#)).

از متداول‌ترین کمک نگهدارنده‌های مورد استفاده صنعت کاغذسازی، نشاسته است. نشاسته کاتیونی از طریق دو سازوکار باعث بهبود مقاومت می‌شود، اولین سازوکار این است که نشاسته پیوند بین الیاف را افزایش می‌دهد، زیرا یون هیدروکسیل آزاد گلوکز آن در تقویت و ایجاد پیوندهای هیدروژنی شرکت می‌کند، به‌طور معمول تعداد پیوندهای هیدروژنی را که در سطح پیوند الیاف اتفاق می‌افتد افزایش می‌دهد، این سازوکار نوعی آبدار کردن شیمیایی الیاف است. سازوکار دوم آن است که نشاسته کاتیونی دارای بار مثبت با اتصال مؤثر به الیاف دارای بار منفی به‌صورت یک پل الکترونیکی عمل نموده و باعث بهبود قدرت پیوند بین الیاف می‌گردد و از سویی احیای نقاط ازدست‌رفته و حرکت‌پذیری ماشین کاغذ را افزایش می‌دهد. در این ارتباط، نشاسته کاتیونی با افزایش مقاومت هر واحد از سطح پیوند یافته، باعث بهبود خواص کاغذ حاصل می‌شود ([Tavakoli et al., 2021](#)).

اعمال تیمارهای سطحی بر روی کاغذ است که می‌تواند هزینه تولیدی کمتری نسبت به سایر تیمارهای فرایندی را در پی داشته باشد که پوشش‌دهی کاغذ در بین تیمارهای سطحی جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است ([Oliveira et al., 2004](#)). پوشش‌دهی علاوه بر بهبود خواص مکانیکی و خواص نفوذپذیری، به‌منظور بهبود خصوصیات ظاهری نیز انجام می‌شود ([Zaheri et al., 2019](#)). در این پژوهش، با هدف بهبود عملکرد مقاومتی، آب‌گریزی و به‌ویژه ویژگی کندسوزندگی کاغذ باگاس، اثر پوشش‌های ترکیبی بر پایه نشاسته کاتیونی به‌همراه دی‌آمونوم فسفات (DAP) و نانورس مونت‌موریلونیت (MMT) بررسی شد. گرچه این مواد می‌توانند به‌طور همزمان بر چند ویژگی اثرگذار باشند، اما تمرکز اصلی این مطالعه بر تبیین سازوکار بازدارندگی شعله و بررسی دقیق تأثیرات آن بر پایه نتایج آزمون‌های حرارتی،

کرده و انتشار حرارت را در سطح کاغذ کاهش دهند. همچنین می‌توانند مسیرهای تجزیه حرارتی کاغذ را تغییر داده و منجر به تشکیل محصولات تجزیه با دمای بالاتر و اشتعال‌پذیری کمتر شوند. حضور نانورس‌ها باعث می‌شود که تجزیه حرارتی مواد سلولزی به سمت تشکیل زغال کربنی حرکت کند. نانورس‌ها با ایجاد پیوندهای مختلف و تشکیل لایه‌های محافظ، فرایند کربونیزاسیون را تسهیل می‌کنند. مواد کندسوزکننده، کربونیزاسیون را در دماهای نسبتاً پایین افزایش می‌دهند و سبب تقویت لایه زغال می‌شوند ([Tutus et al., 2014](#); [Kollman et al., 2012](#)). زغال کربنی تشکیل شده در حضور نانورس‌ها دارای پایداری بیشتری است و مانع از تخریب سریع‌تر آن در دماهای بالا می‌شود. لایه زغال دارای اثرهای مثبت دوگانه به شرح زیر است: i: توسط مقدار ثابت اتم‌های کربن باقیمانده که ساختار پلیمری را تشکیل می‌دهند، کاهش مواد فرار و کاهش سرعت انتشار حرارت در طول احتراق را موجب می‌شود. ii: لایه زغال که مانند بستری محافظ عمل می‌کند سبب کاهش انتقال گرما در پلیمرهای زیرین می‌شود و سینتیک انتشار حرارت را از طریق فرایند خود - تورمی (Self-intumescent) اصلاح می‌کند ([Xie et al., 2020](#)). در نانورس‌ها زغال کربنی سیلیکاتی تشکیل شده روی سطح نمونه در حال سوختن به‌عنوان محافظی در برابر گرما و انتقال جرم عمل می‌کند ([Laoutid et al., 2009](#)).

در این میان، نانورس مونت‌موریلونیت (MMT) و دی‌آمونوم فسفات (DAP) به‌عنوان دو ماده مؤثر بازدارنده آتش شناخته شده‌اند. نانورس مونت‌موریلونیت با ساختار لایه‌ای و سطح ویژه بالا، به دلیل توانایی در تشکیل لایه‌های محافظ و تسهیل فرایند کربونیزاسیون، نقش مهمی در بهبود مقاومت حرارتی کاغذهای سلولزی ایفا می‌کند. این نانوماده از طریق تغییر مسیرهای تجزیه حرارتی و کاهش نفوذ اکسیژن به سطح کاغذ، اشتعال‌پذیری مواد را کاهش می‌دهد ([Zang et al., 2020](#)).

از سوی دیگر، دی‌آمونوم فسفات به‌عنوان یک کندسوزکننده مبتنی بر فسفر، با آزادسازی آمونیاک و اسید فسفریک در دماهای بالا، موجب کاهش گازهای قابل اشتعال

اصلاحی می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی کاربردهای صنعتی و ایمنی کاغذهای سلولزی را گسترش دهند.

مواد و روش‌ها

مواد

در این پژوهش از کاغذ ساخته شده از خمیرکاغذ سودای باگاس کارخانه پارس با وزن پایه 120 g/m^2 و ضخامت میانگین 0.185 mm استفاده شد.

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق به شرح جدول ۱ بوده که به مشخصات و شرکت سازنده آنها اشاره شده است.

مکانیکی و سطحی بوده است. هدف از ارائه این چارچوب تحلیلی، ارائه تصویری شفاف و منسجم از روابط بین ساختار پوشش و عملکرد نهایی کاغذ اصلاح شده است. در این مورد، استفاده از یک فرایند ساده و کم‌هزینه که شامل ایجاد پوشش‌های جدید با استفاده از مواد شیمیایی تجاری در دسترس، سازگار با محیط‌زیست، بدون هالوژن یا فرمالدئید برای بهبود کاندسوزشوندگی کاغذ استفاده شد و ویژگی‌های کاغذ اصلاح شده مورد ارزیابی قرار گرفت ([Gholamian et al., 2021](#)). استفاده از این دو ماده، همراه با نشاسته کاتیونی به‌عنوان عامل هم‌افزاینده، نه تنها ویژگی‌های مقاومتی کاغذ، بلکه خواص آب‌گریزی و پایداری حرارتی آن را نیز بهبود می‌بخشد ([Dong et al., 2017](#))؛ بنابراین، این روش‌های

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

Table 1- Chemicals used

Type of chemicals	Country and manufacturing company
Diamonium Phosphate (DAP)	United States (Fluka)
Cationic starch (CS)	(Samyang Genex) Korea
Montmorillonit (MMT)	Switzerland (Sigma- Aldrich)

شد. پس از پخت نشاسته، دی‌آمونیم فسفات و نانورس به‌صورت مجزا به محلول اضافه گردید و ترکیب حاصل با استفاده از دستگاه التراسونیک Qsonica-q700 دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری به مدت ۶ دقیقه تحت تیمار فراصوت ([Guazzotti et al., 2015](#)) قرار گرفت تا ترکیب همگن و یکنواخت حاصل گردد. ۲۵ میلی‌لیتر از ترکیب حاصل برای پوشش‌دهی کاغذی با سطح 0.25 m^2 مترمربع استفاده گردید. از این روش برای تولید سوسپانسیون پوشش از ترکیب ۵ میلی‌لیتر نشاسته و ۵ میلی‌لیتر دی‌آمونیم فسفات و نانورس با غلظت‌های مختلف استفاده گردید.

روش

کاغذ تهیه شده از خمیرکاغذ سودای باگاس کارخانه پارس هفت تپه اهواز با وزن پایه 120 g/m^2 و ضخامت

آماده‌سازی نشاسته کاتیونی

نشاسته کاتیونی با رطوبت ۱۸ درصد، $\text{pH} = 6/9$ و درجه استخلاف ۰/۰۳۵، از شرکت‌های داخلی تهیه شد.

آماده‌سازی دی‌آمونیم فسفات و نانورس

غلظت‌های مختلف محلول دی‌آمونیم فسفات و نانورس (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد) با حل کردن دی‌آمونیم فسفات و نانورس در آب مقطر تهیه شد.

آماده‌سازی محلول پوشش‌دهی

به‌منظور آماده‌سازی ترکیب پوشش، ابتدا ۱۰ گرم نشاسته در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و بعد برای یک دوره زمانی ۳۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد پخته شد ([Younis et al., 2021](#)). سپس مقدار ۱۰، ۲۰ و ۳۰ گرم دی‌آمونیم فسفات و نانورس در غلظت‌های (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد) به‌صورت جداگانه در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل

میانگین $0/185$ mm و درجه روانی CSF ۴۰۰ (Canadian Standard Freeenes) تهیه شد. سپس از دی-آمونیم فسفات و نانو رس به عنوان مواد بازدارنده آتش استفاده شد. غلظت‌های مختلف محلول دی-آمونیم فسفات و نانو رس در سه سطح مصرف (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد) با توجه به پیش‌آزمونهایی که انجام شد برای رسیدن به مصرف بهینه با حل کردن هریک از آنها به صورت جداگانه در آب مقطر تهیه شد. همچنین هم‌افزایی با نشاسته کاتیونی به عنوان یک کمک نگهدارنده، بهبوددهنده مقاومت خشک کاغذ و عامل تشکیل زغال، به میزان ثابت و بهینه ۱۰ درصد برای همه تیمارها در نظر گرفته می‌شود. در نهایت پوششی در سه سطح بعد از بررسی نتایج پیش‌تیمار با وزن پوششی 25 g/m^2 برابر ۲ گرم روی کاغذ پایه A۴ به ابعاد 210×297 میلی‌متر پوشش‌دهی شد.

مرحله تکمیلی کاغذ مقاوم به شعله کاغذ باگاس

عملیات پوشش‌دهی کاغذ

عملیات پوشش‌دهی در دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان توسط پوشش‌دهنده میله‌ای Auto Bar

Coater, No. 2 rods و در سطح وزنی 25 g/m^2 بر روی مقواهای پایه (تولید شده از الیاف کاغذ باگاس رنگ‌بری شده با گراماژ 120 g/m^2) حاوی تیمارهای با سه ترکیب به کاررفته در جدول ۲ انجام شد. برای این منظور، ۶ میلی‌لیتر از محلول پوشش‌دهی با استفاده از سرنگ بر روی کاغذ به ابعاد A۴ ریخته شد و توسط میله پوشش‌دهی با سرعت ۲۵ میلی‌متر بر ثانیه و فشار ثابت روی کاغذ پخش گردید. بعد از پوشش‌دهی، نمونه‌ها به آون با دمای $60-65^\circ\text{C}$ به مدت ۱۰ دقیقه انتقال یافتند (Roohani et al., 2008). نهایتاً کاغذهای پوشش‌دهی شده به مدت ۲ روز در دمای محیط قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند. عملیات پوشش‌دهی برای رسیدن به وزن ثابت پوشش برابر با ۲۵ درصد وزن کاغذ A۴ با گراماژ 120 g/m^2 (برابر ۲ گرم برای هر کاغذ ۸ گرمی) در پوشش‌های یک طرفه و به میزان ۱ گرم برای هر طرف از کاغذ پوشش دوطرفه تکرار شد. از مقوای پوشش‌دهی نشده به عنوان نمونه شاهد استفاده شد (شکل ۱) (Song et al., 2014).

تعداد تیمارهای آزمایش برای اصلاح ویژگی‌های آتش کاغذ به شرح مندرج در جدول شماره ۲ خواهد بود.

جدول ۲- تیمارهای آزمایش برای اصلاح ویژگی‌های آتش کاغذ دست‌اول باگاس

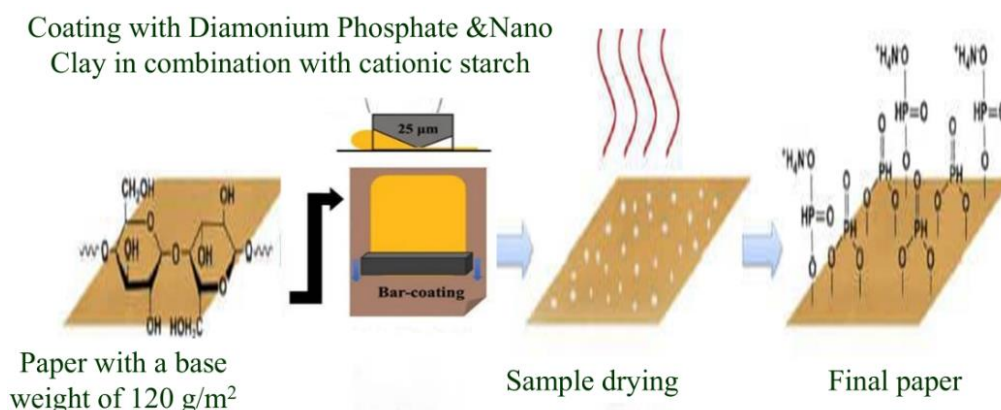
Table 2- Test treatments to modify the fire characteristics of bagasse virgin paper

**Treatment code	Concentration (%)	*Cationic starch(CS) (%)
Control (C)	-	-
DAP ₁	10	10
DAP ₂	20	10
DAP ₃	30	10
NC ₁	10	10
NC ₂	20	10
NC ₃	30	10

*-Cationic starch (CS), **-Nano clay (NC), Diamonium Phosphate (DAP), Control (C)

۲۴ ساعت مطابق با استاندارد TAPPI T 402 sp- 98 قرار گرفتند (Narchin et al., 2014).

بررسی ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذ اصلاح‌شده برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی کاغذ، نمونه‌ها در شرایط اقلیم (رطوبت نسبی $50^\circ\text{C} \pm 2$ و دمای $23^\circ\text{C} \pm 1$) به مدت



شکل ۱- فرایند اصلاح کاغذ توسط مواد کندسوزکننده

Figure 1. Paper modification process by fire retardant materials

دستگاه SANTAM مدل STM-20 و استاندارد TAPPI T 404 om-98، مقاومت به ترکیدن با دستگاه Regmed مدل - BT21P و استاندارد TAPPI T403 om-02 و مقاومت به پاره شدن با دستگاه Sanatazma و استاندارد TAPPI T414 om-04 انجام شد (Tappi., 2013). سپس مقادیر شاخص برای هریک از ویژگی‌های یادشده محاسبه شد.

اندازه‌گیری و تعیین ویژگی‌های کندسوزی پایداری حرارتی و احتراق (Canadian Standard Freenees)

رفتار تخریب حرارتی کاغذ توسط دستگاه تجزیه و تحلیل حرارتی (TGA) از روش استاندارد ASTM E1131 استفاده شد (TAPPI T402, 2013).

اشتعال‌پذیری عمودی (Vertical Flame)

برای بررسی مقاومت به آتش کاغذ مطابق با روش TAPPI T461os-79 از آزمونگر عمودی مقاوم در برابر آتش استفاده شد. ابعاد نمونه‌های مورد ارزیابی در این آزمون (۱- طول نمونه، ۲۱۰ میلی‌متر، ۲- عرض نمونه، ۵۰ میلی‌متر، ۳- قطر مشعل بونزن، ۱۰ میلی‌متر، ۴- فاصله زیر لبه نمونه تا بالای مشعل، ۱۹ میلی‌متر، ۵- ارتفاع شعله، ۴۰ میلی‌متر، ۶- طول نگهدارنده کاغذ، ۲۵۰ میلی‌متر، ۷- عرض نگهدارنده

درصد رطوبت براساس استاندارد TAPPI T 240 om-02 بر مبنای وزن خشک نمونه اندازه‌گیری شد. تعیین وزن پایه کاغذ (گراماژ) مطابق با دستورالعمل استاندارد TAPPI T 410 om-02 با استفاده از ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۱ گرم انجام شد. مقاومت به نفوذ مایعات (آزمون کاب) و میزان جذب آب مطابق با دستورالعمل استاندارد TAPPI T 441 om-09 اندازه‌گیری و محاسبه شد. ضخامت کاغذها با استفاده از ضخامت‌سنج Mitutoyo ساخت کشور ژاپن با دقت ۰/۰۰۱ mm و براساس استاندارد TAPPI T411 om-97 اندازه‌گیری شد.

زاویه تماس قطرات آب در شرایط استاندارد، دمای ۲۰°C و رطوبت محیطی ۵۰ درصد، توسط دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل Kruss ساخت آلمان به منظور اندازه‌گیری مطالعه رفتار ترشوندگی سطح، استفاده شد. به این منظور، پس از قرار گرفتن قطره آب مقطر با حجم ۱/۶ μL بر روی سطح نمونه موردنظر، هر ۲۵ ثانیه یکبار (مجموعاً ۱ دقیقه) عکس توسط دوربین گرفته و ثبت شد. هر نمونه در ۳ تکرار مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که پیش از این ذکر شد، سطوح دارای زاویه تماس بیشتر از ۹۰ درجه، به سطوح آب‌گریز اطلاق می‌شود.

برای تعیین ویژگی‌های مقاومتی کاغذ، اندازه‌گیری مقاومت به کشش نمونه‌های کاغذ پوشش‌دهی شده و کنترل با

کاغذ ۷۰ میلی متر است (ASTM, 2020).

آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

این بررسی‌ها به وسیله دستگاه FTIR مدل Cary 630 ساخت شرکت Agilent کشور ایالات متحده آمریکا در بازه 648 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} با وضوح 4 cm^{-1} انجام شد. سپس خط پایه (Baselin) تمامی طیف‌ها اصلاح شد.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

کلیه محاسبات آماری با استفاده از نرم‌افزار (SPSS) و براساس طرح کاملاً تصادفی انجام شد. از آزمون تجزیه واریانس (ANOVA) برای بررسی معنی‌داری داده‌ها و از آزمون دانکن به منظور مقایسه چندگانه میانگین‌ها استفاده شد.

نتایج

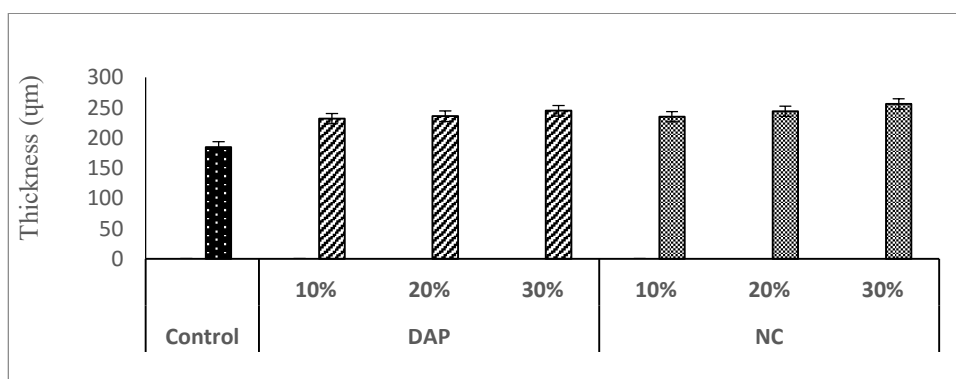
ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی

ضخامت کاغذ

نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس ضخامت کاغذ نمونه‌ها نشان داد که بین این مقادیر در سطح خطای آزمایش

۵٪، اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. در ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی کاغذ، ضخامت یکی از مهمترین پارامترهایی است که تحت تأثیر مواد بازدارنده شعله قرار می‌گیرد. نتایج حاصل از پوشش‌دهی کاغذ با نانورس مونت‌موریلونیت نشان داد که با افزایش غلظت نانورس، ضخامت کاغذ به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در تیمارهای مختلف، بیشترین ضخامت مربوط به غلظت ۳۰ درصد نانورس بود که حدود ۳۵ درصد بیشتر از نمونه شاهد ثبت شد. این افزایش ضخامت ناشی از پر شدن منافذ سطحی کاغذ و ایجاد لایه‌های یکنواخت بر سطح آن است که توسط نانورس تقویت شده است (Mortazavi et al., 2021).

در مقابل، پوشش‌دهی کاغذ با دی‌آمونیم فسفات نیز منجر به افزایش ضخامت شد، اما این افزایش به طور نسبی کمتر از نانورس بود. بیشترین ضخامت کاغذ در غلظت ۳۰ درصد دی‌آمونیم فسفات حدود ۳۲ درصد بیشتر از نمونه شاهد بود. دی‌آمونیم فسفات نیز با ایجاد لایه‌هایی یکنواخت و پر کردن حفره‌های سطحی، توانست ضخامت کاغذ را افزایش دهد، اما این ماده به دلیل عدم تشکیل ساختارهای لایه‌ای همانند نانورس، تأثیر کمتری بر افزایش ضخامت داشت (Mortazavi et al., 2021).



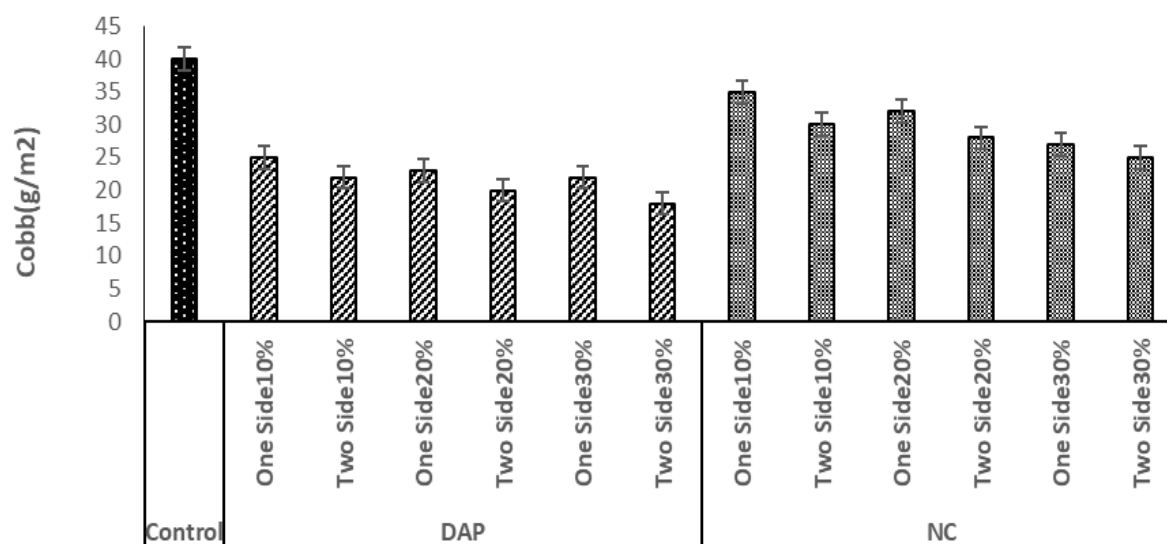
شکل ۲- تغییرات میزان ضخامت کاغذ در نتیجه مصرف مقادیر مختلف دی‌آمونیم فسفات و نانورس به عنوان یک عامل پوششی در کاغذ

Figure 2. Changes in paper thickness as a result of different amounts of consumption Diamonium Phosphate & Nano Clay

جذب آب

جذب آب یکی از ویژگی‌های مهم در ارزیابی فیزیکی کاغذ است که مستقیماً بر کارایی و دوام آن در کاربردهای صنعتی تأثیر می‌گذارد. نانورس مونت‌موریلونیت به دلیل ساختار لایه‌ای و سطح ویژه بالای خود، تأثیر چشمگیری بر کاهش جذب آب در کاغذ داشته است. نتایج آزمون کاب کاهش داد که با افزایش غلظت نانورس، میزان جذب آب کاهش می‌یابد. بیشترین کاهش جذب آب در غلظت ۳۰ درصد نانورس ثبت شد، به طوری که میزان جذب آب در این غلظت حدود ۳۷ درصد کمتر از نمونه شاهد بود. این کاهش به دلیل پر شدن منافذ سطحی کاغذ و ایجاد لایه‌ای یکنواخت است که مانع نفوذ آب به ساختار داخلی کاغذ می‌شود. علاوه بر این، ترکیب نانورس با نشاسته کاتیونی باعث کاهش بار

سطحی منفی نانورس شده که به کاهش تمایل آن برای جذب آب کمک می‌کند NC 32 (Ashley et al., 2013). در مقابل، پوشش‌دهی کاغذ با دی‌آمونیم فسفات نیز تأثیر قابل توجهی بر کاهش جذب آب داشته است. نتایج آزمون نشان داد که با افزایش غلظت این ماده، میزان جذب آب کاهش می‌یابد. بیشترین کاهش در غلظت ۳۰ درصد دی‌آمونیم فسفات ثبت شد، به طوری که جذب آب در این غلظت حدود ۵۵ درصد کمتر از نمونه شاهد بود. دی‌آمونیم فسفات با پر کردن منافذ سطحی و ایجاد لایه‌ای با انرژی سطحی کم، مانع نفوذ آب می‌شود. خواص شیمیایی این ماده، از جمله توانایی آن در ایجاد لایه‌های پیوسته و یکنواخت، باعث شده است که کاغذ پوشش داده شده با این ماده خاصیت آب‌گریزی بیشتری نسبت به حالت شاهد نشان دهد (Sharifi et al., 2009).



شکل ۳- تغییرات میزان جذب آب در نتیجه مصرف مقادیر مختلف دی‌آمونیم فسفات و نانورس

Figure 3. Changes in the amount of Cobb test as a result of different amounts of consumption Diamonium Phosphate & Nano Clay

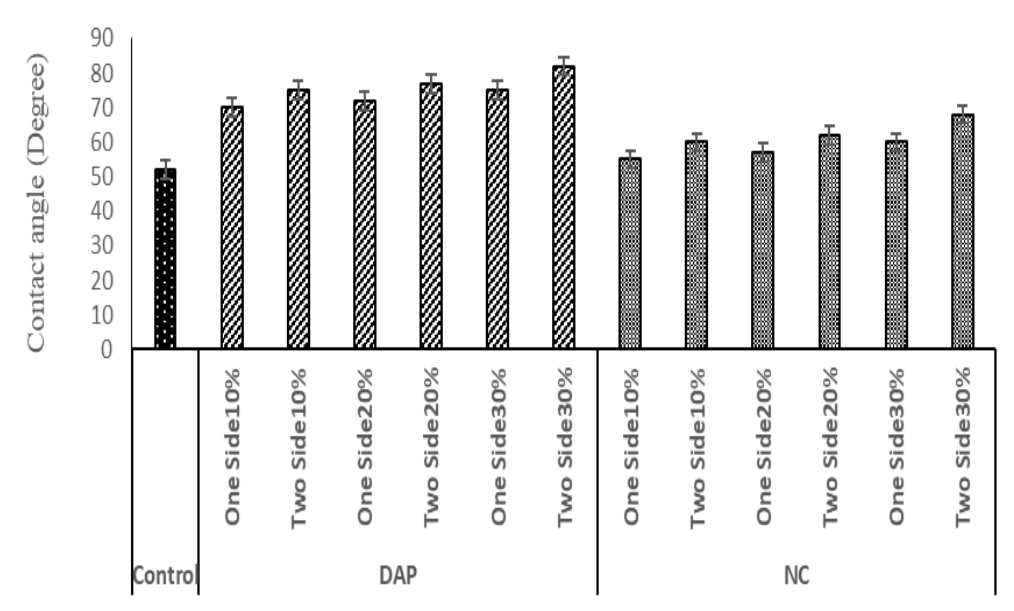
زاویه تماس

زاویه تماس یک معیار برای اندازه‌گیری میزان ترشوندگی یا آب‌گریزی سطح مواد است. این زاویه بین خط مماس بر قطره مایع و سطح ماده تشکیل می‌شود. زاویه تماس بزرگ‌تر نشان‌دهنده آب‌گریزی بیشتر و زاویه

کوچک‌تر نشان‌دهنده ترشوندگی بیشتر است (Mortazavi et al., 2021). در مطالعه‌ای که به بررسی تأثیر نانورس مونت‌موریلونیت (MMT) بر زاویه تماس کاغذ با گلاس پرداخته است، نتایج نشان دادند که افزودن نانورس مونت‌موریلونیت به همراه نشاسته

تأثیر قابل توجهی در افزایش زاویه تماس و کاهش جذب آب کاغذ دارد. در غلظت ۳۰ درصد، زاویه تماس در پوشش دوطرفه تا ۵۸ درصد و در پوشش یک طرفه تا ۴۳ درصد بیشتر از نمونه شاهد بود. این افزایش به دلیل ایجاد لایه‌های یکنواخت و پر کردن منافذ سطحی توسط دی‌آمونیم فسفات رخ داده است. این ماده با ایجاد سطحی با انرژی سطحی پایین، مانع از جذب آب می‌شود و بهبود خواص آب‌گریزی سطح را تسهیل می‌کند. ترکیب این ماده با نشاسته کاتیونی نیز به تقویت اثرهای کاهش جذب آب کمک کرده است.

کاتیونی باعث افزایش زاویه تماس می‌شود. بیشترین زاویه تماس در غلظت ۳۰ درصد مشاهده شد، به طوری که در پوشش دوطرفه زاویه تماس حدود ۲۷ درصد و در پوشش یک طرفه حدود ۱۶ درصد بیشتر از نمونه شاهد بود. دلیل این افزایش، تشکیل یک لایه محافظ روی سطح کاغذ است که از نفوذ آب جلوگیری کرده و سطح را آب‌گریزتر می‌کند. این عملکرد عمدتاً به کاهش بار منفی سطح نانورس مونت موریلونیت در ترکیب با نشاسته کاتیونی نسبت داده شده است، زیرا واکنش‌های الکترواستاتیکی بین این دو ترکیب، گروه‌های عاملی درگیر در واکنش با آب را کاهش می‌دهند. دی‌آمونیم فسفات (DAP) نیز



شکل ۴- تغییرات میزان زاویه تماس در نتیجه مصرف مقادیر مختلف دی‌آمونیم فسفات و نانورس

Figure 4. Changes in the amount of contact angle as a result of different amounts of consumption Diamonium Phosphate & Nano Clay

مشاهده گردید. همچنین نتایج آزمون دانکن نشان داد که افزایش مقاومت ناشی از افزایش مقدار غلظت پوشش در مقایسه با نمونه شاهد قابل ملاحظه بود. نتایج نشان داد که استفاده از نانورس مونت موریلونیت (MMT) در غلظت‌های مختلف (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد) به همراه نشاسته کاتیونی به طور معناداری شاخص کشش کاغذ را افزایش می‌دهد. در غلظت ۲۰٪ بهترین عملکرد مشاهده شد،

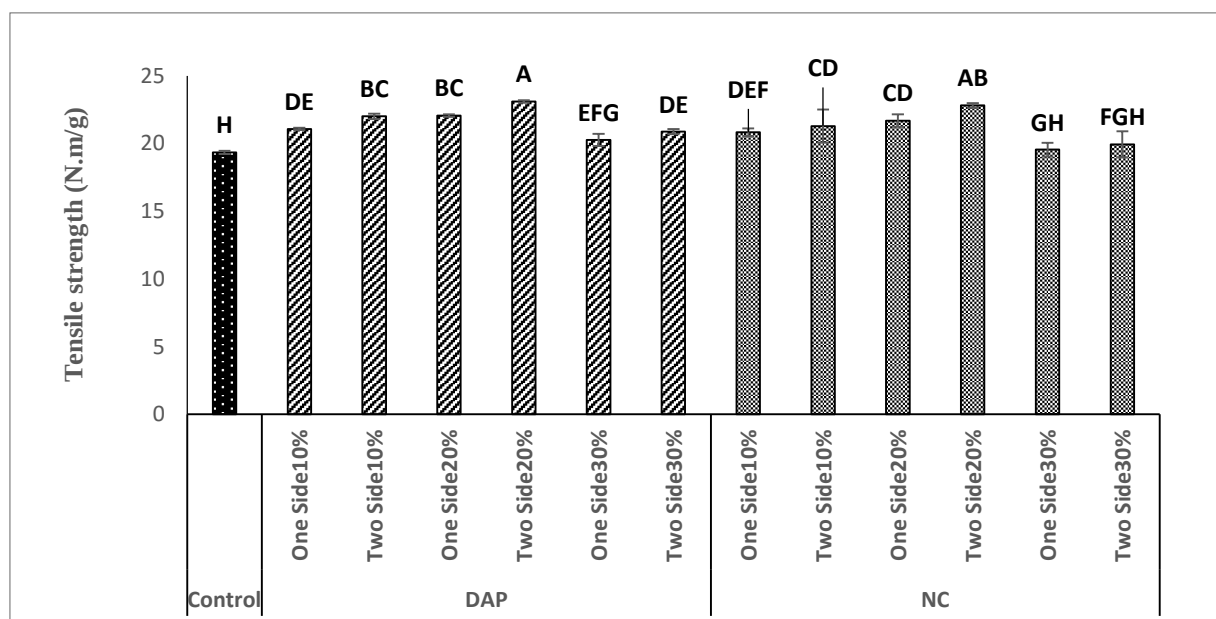
ارزیابی ویژگی‌های مقاومتی کاغذ

مقاومت به کشش

جدول ۳ نتایج حاصل از تجزیه واریانس آزمون مقاومت به کشش کاغذ حاصل از کاغذ پوشش داده شده با دی‌آمونیم فسفات و نانورس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، بین مقاومت نمونه‌های شاهد با نمونه‌های قرار گرفته در معرض پوشش‌دهی اختلاف معنی‌داری

استفاده از دی‌آمونیم فسفات (DAP) نیز به‌طور معناداری باعث بهبود شاخص کشش کاغذ شد. در غلظت ۲۰٪، افزایش مقاومت به کشش به حدود ۲۰ درصد بیش از نمونه شاهد رسید. در این غلظت، دی‌آمونیم فسفات به ساختار الیاف نفوذ کرده و پیوندهای بین‌فیبری را تقویت می‌کند. با این حال، در غلظت ۳۰٪، اثر منفی بر عملکرد مشاهده شد؛ سختی اضافی و تشکیل کریستال‌های بزرگ‌تر موجب کاهش انعطاف‌پذیری و شکنندگی شد که عملکرد مقاومتی را محدود کرد. این تفسیر بر پایه تئوری‌های رفتار رئولوژیکی محلول‌های غلیظ و گزارش‌های مشابه در مقالات (Dong et al., 2017) و (Laoutid et al., 2009) انجام شده است.

به‌طوری‌که مقاومت به کشش کاغذ پوشش‌داده شده با نانورس در مقایسه با نمونه شاهد حدود ۱۸ درصد بیشتر بود. این افزایش به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی بیشتر بین الیاف و سطح ویژه بالای نانورس است که تعامل بهتر بین اجزای کاغذ را تسهیل می‌کند. با این حال، در غلظت ۳۰٪، تجمع ذرات نانورس و تشکیل لایه‌های غیریکنواخت، عملکرد مقاومتی را کاهش داد، به‌طوری‌که استنباط علمی نیز بر مبنای سازوکارهای شناخته‌شده اثر ترکیبات فسفردار و نانورس‌ها در ایجاد پیوندهای بین‌الیافی و بهبود ساختار سطحی کاغذ انجام شده است که در متون علمی مانند (Zang et al., 2020) و (Mortazavi et al., 2021) به آن اشاره شده است.



شکل ۵- تغییرات میزان شاخص مقاومت به کشش در نتیجه مصرف مقادیر مختلف دی‌آمونیم فسفات و نانورس

Figure 5. Changes in the Tensile strength index as a result of different amounts consumption of Diamonium Phosphate & Nano Clay

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس یک‌طرفه ویژگی‌های کاغذ تیمار شده با دی‌آمونیم فسفات و نانورس و نشاسته کاتیونی

Table 3- Results of one-way analysis of variance of the characteristics of paper treated with Diamonium Phosphate & Nano Clay

characteristic Variable Treatments	Burst strength		Tear strength		Tensile strength	
	Sig	F	Sig	F	Sig	F
	0/000	13/202	0/000	12/924	0/000	16/460

پوششی بر خواص مقاومتی کاغذ در سطح اطمینان ۹۵٪

نتایج آزمون واریانس یک‌طرفه نشان داد که اثر مواد

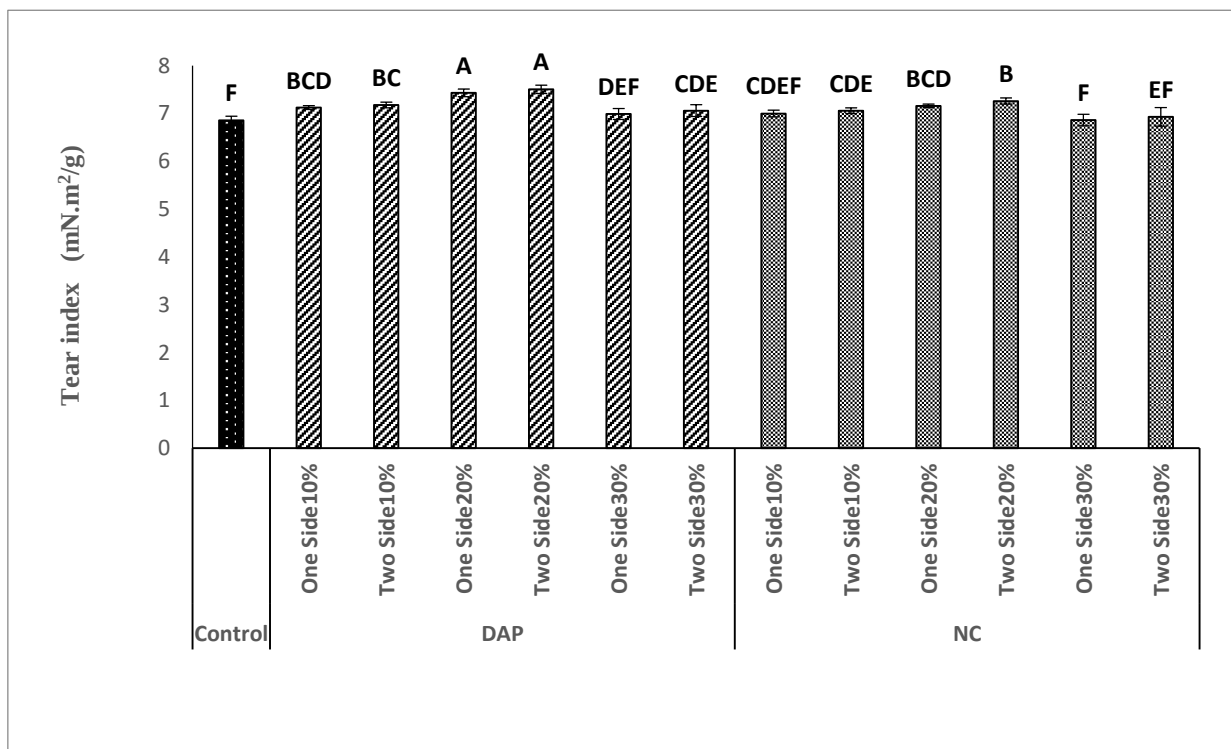
۲۰٪، مقاومت به پاره شدن حدود ۱۰ درصد بیشتر از نمونه شاهد بود. این بهبود به دلیل سطح ویژه بالای نانورس و توانایی آن در ایجاد پیوندهای هیدروژنی بیشتر بین الیاف کاغذ است. این پیوندها به عنوان «پل» عمل کرده و از جدا شدن الیاف در هنگام اعمال تنش جلوگیری می‌کنند. باین‌حال، در غلظت ۳۰٪، به دلیل تجمع ذرات و تشکیل لایه‌های غیریکنواخت، کاهش عملکرد مشاهده شد.

در غلظت ۲۰٪، دی‌آمونیم فسفات (DAP) توانست مقاومت به پاره شدن کاغذ را حدود ۱۳ درصد بیشتر از نمونه شاهد افزایش دهد. این ماده از طریق نفوذ به ساختار الیاف و ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر بین آنها، استحکام داخلی کاغذ را بهبود می‌بخشد. باین‌حال، در غلظت ۳۰٪، افزایش سختی و تشکیل کریستال‌های بزرگ‌تر باعث کاهش عملکرد شده و اثرهای منفی مانند شکنندگی را به همراه داشت.

($p < 0.05$) معنی‌دار است. این موضوع بیانگر آن است که تغییرات مشاهده‌شده در مقاومت به پاره شدن، مقاومت به ترکیدن و مقاومت به کشش ناشی از استفاده از پوشش‌های مختلف بوده و صرفاً حاصل تغییرات تصادفی نمی‌باشد.

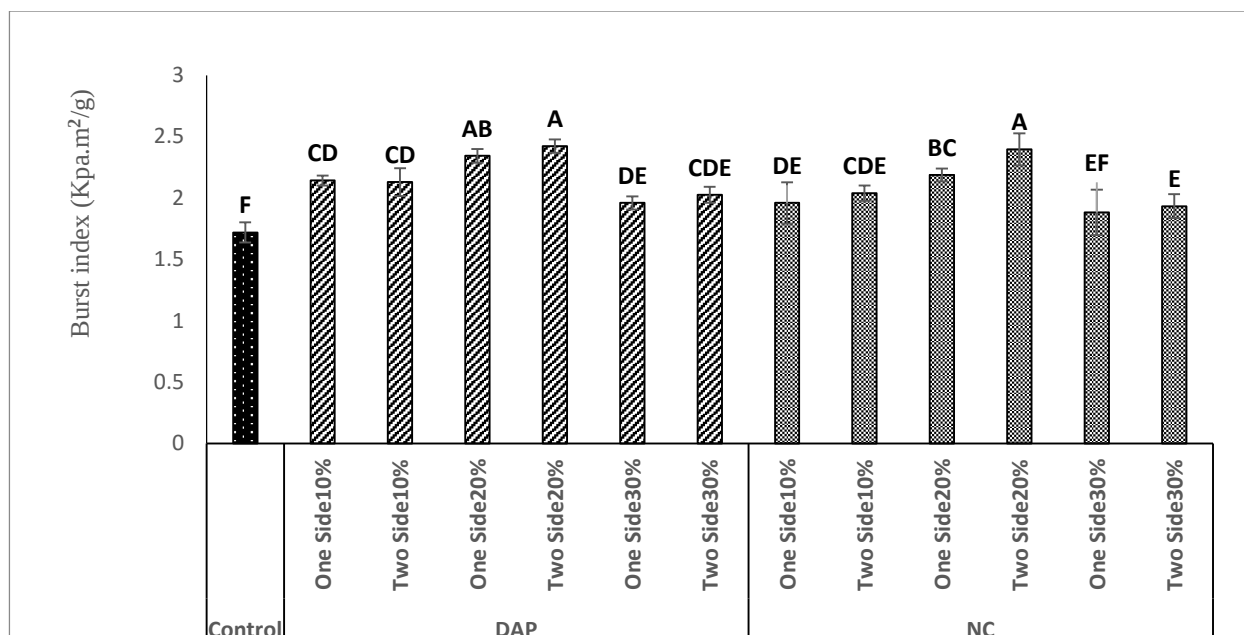
مقاومت به پاره شدن

جدول ۳ نتایج حاصل از تجزیه واریانس آزمون مقاومت به پاره شدن کاغذ حاصل از کاغذ پوشش داده شده با دی‌آمونیم فسفات و نانورس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، بین مقاومت نمونه‌های شاهد با نمونه‌های قرار گرفته در معرض پوشش‌دهی اختلاف معنی‌داری مشاهده گردید. همچنین نتایج آزمون دانکن نشان داد که افزایش مقاومت ناشی از افزایش مقدار غلظت پوشش در مقایسه با نمونه شاهد قابل ملاحظه بود؛ به‌طوری‌که استفاده از نانورس مونت موریلونیت (MMT) همراه با نشاسته کاتیونی، شاخص پاره شدن کاغذ را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشید. در غلظت



شکل ۶- تغییرات میزان شاخص مقاومت به پاره شدن در نتیجه مصرف مقادیر مختلف دی‌آمونیم فسفات و نانورس

Figure 6. Changes in the tensile Tear index as a result of different amounts consumption of Diamonium Phosphate & Nano Clay



شکل ۷- تغییرات میزان شاخص مقاومت به ترکیدن در نتیجه مصرف مقادیر مختلف دی‌آمونیم فسفات و نانورس
 Figure 7. Changes in the tensile Burst index as a result of different amounts of consumption Diamonium Phosphate & Nano Clay

مقاومت به ترکیدن

شد.

استفاده از دی‌آمونیم فسفات (DAP) نیز تأثیر مثبتی بر شاخص ترکیدن کاغذ داشته است. در غلظت ۲۰٪، مقاومت به ترکیدن کاغذ حدود ۴۱٪ بیشتر از نمونه شاهد بود. این ماده با نفوذ به ساختار الیاف و تقویت پیوندهای داخلی، استحکام کاغذ را بهبود می‌بخشد. با این حال، در غلظت ۳۰٪، افزایش سختی و تشکیل کریستال‌های بزرگ‌تر باعث کاهش انعطاف‌پذیری و کاهش عملکرد شد. اثرهای مثبت DAP به دلیل ایجاد لایه‌های یکنواخت‌تر و پر کردن منافذ سطحی کاغذ است که چگالی آن را افزایش داده و مقاومت مکانیکی را بهبود می‌بخشد.

اندازه‌گیری و تعیین ویژگی‌های کندسوزی اشتعال‌پذیری عمودی کاغذ

برای بررسی مقاومت در برابر شعله آتش کاغذهای پوشش داده شده مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج مربوط به این آزمایش‌ها در جدول ۴ و شکل ۸ نشان داده شده است. پس از مشتعل شدن نمونه از مرکز لبه پایینی، آتش به سمت بالا گسترش

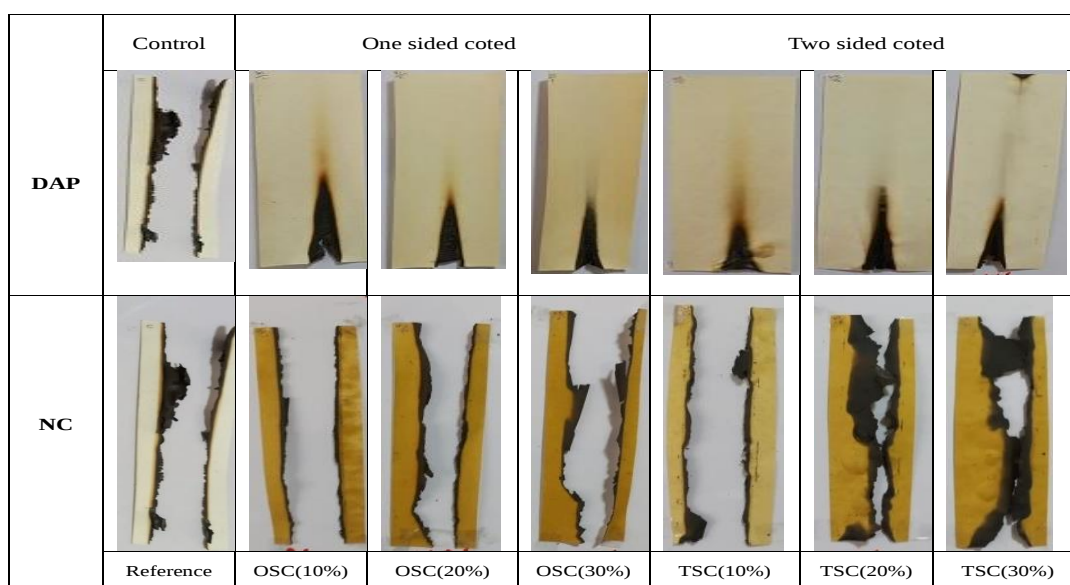
جدول ۳ نتایج حاصل از تجزیه واریانس آزمون مقاومت به ترکیدن کاغذ حاصل از کاغذ پوشش داده شده با دی‌آمونیم فسفات و نانورس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، بین مقاومت نمونه‌های شاهد با نمونه‌های قرار گرفته در معرض پوشش‌دهی اختلاف معنی‌داری مشاهده گردید. پوشش‌دهی کاغذ با نانورس مونت موریلونیت به همراه نشاسته کاتیونی تأثیر مثبتی بر شاخص ترکیدن دارد. نتایج نشان داد که غلظت ۲۰٪ نانورس بهترین عملکرد را ارائه داده و مقاومت به ترکیدن کاغذ در این حالت حدود ۳۵٪ بیشتر از نمونه شاهد بود. این افزایش مقاومت به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین نانورس و الیاف سلولزی کاغذ است. همچنین، افزایش ضخامت پوشش موجب بهبود این شاخص شد، زیرا محلول پوشش بیشتر در سطح کاغذ باقی‌مانده و پیوندهای بیشتری را بین پوشش و الیاف پایه کاغذ ایجاد کرده است؛ اما در غلظت ۳۰٪، تجمع ذرات نانورس و تشکیل لایه‌های غیریکنواخت باعث کاهش کارایی

می‌یابد. رفتار نمونه‌های مشتعل شده مشاهده شد. شکل ۸ جهت و شکل آتش را در طول احتراق نمونه نشان می‌دهد.

جدول ۴- نتایج آزمایش اشتعال‌پذیری عمودی نمونه‌های کاغذ پوشش داده شده و کاغذ شاهد باگاس

Table 4- Vertical flammability test results of coated paper samples and bagasse control paper

Sample	Concentration FR(%)	Igniting Time (s)	Burning Time(s)	Burning Length (mm)	Char Length (mm)	Time after the flame	Result
Control	-----	12	2	210	Not Residues	.	Completely Burnt
DAP – OSC(10%)	10	12	11	89	70	.	Partially Burnt
DAP – OSC(20%)	20	12	9	67	52	.	Partially Burnt
DAP – OSC(30%)	30	12	6	54	45	.	Not Burning
DAP – TSC(10%)	10	12	8	66	48	.	Partially Burnt
DAP – TSC(20%)	20	12	5	48	35	.	Partially Burnt
DAP – TSC(30%)	30	12	3	37	29	.	Not Burning
NC – OSC(10%)	10	12	14	210	Not Residues	2	Completely Burnt
NC – OSC(20%)	20	12	18	210	Not Residues	6	Completely Burnt
NC – OSC(30%)	30	12	24	210	Not Residues	12	Completely Burnt
NC – TSC(10%)	10	12	17	210	Not Residues	5	Completely Burnt
NC – TSC(20%)	20	12	22	210	Not Residues	10	Completely Burnt
NC – TSC(30%)	30	12	30	210	Not Residues	18	Completely Burnt



شکل ۸- تصاویر پس از آزمایش‌های اشتعال‌پذیری عمودی، نمونه‌های کاغذ پوشش داده شده و کاغذ شاهد باگاس

Figure 8. Images after vertical flammability tests, coated paper samples and bagasse control paper

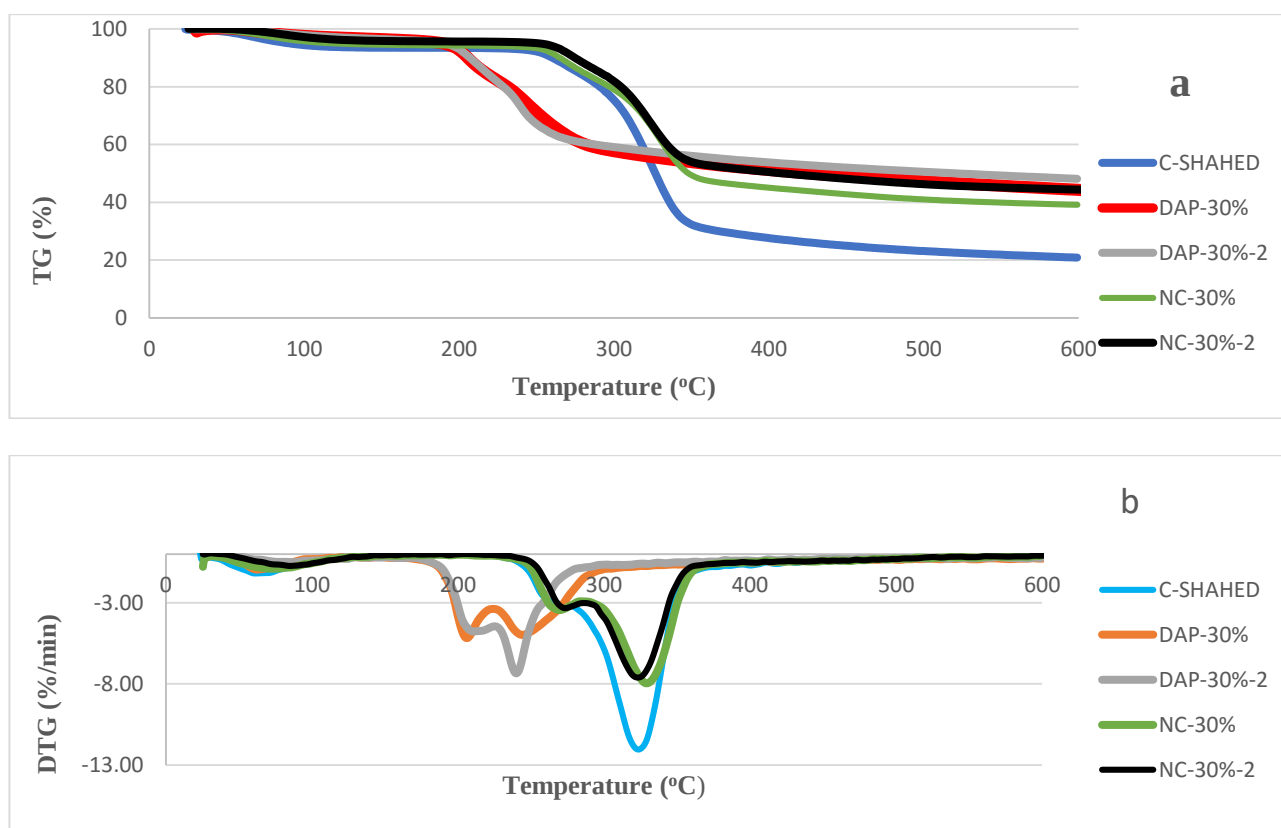
وزن‌سنجی حرارتی (TGA)

پایداری حرارتی کاغذهای باگاس کنترل و تیمار شده توسط TG در اتمسفر نیتروژن مورد ارزیابی قرار گرفت. منحنی‌های TG و DTG در شکل ۹ به ترتیب (a) و (b) نشان داده شده و داده‌های TG و DTG، مانند دمای از دست دادن جرم ۱۰ درصد وزنی ($T_{10\%}$)، دما در حداکثر میزان کاهش جرمی (T_{max}) و بازده زغال در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (CY_{600})، در جدول ۵ خلاصه شده است.

در آزمایش TGA، کاغذهای تیمار شده با نانورس مونت موریلونیت در سه ناحیه حرارتی مورد بررسی قرار گرفتند. ناحیه کم‌دما (۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد): در این مرحله، از دست رفتن آب جذب‌شده در سطح نانورس مشاهده شد که به ساختار و مورفولوژی سطحی آن وابسته است. ناحیه دمای متوسط (۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد): در این بازه، گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار نانورس تخریب شده و گازهای آب و دی‌اکسیدکربن آزاد می‌شوند. ناحیه دمای بالا (بالا تر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد): تخریب ساختار لایه‌ای نانورس رخ داده و یک لایه زغال کربنی محافظ تشکیل می‌شود که از انتقال حرارت به مواد زیرین جلوگیری می‌کند. افزایش غلظت نانورس مونت موریلونیت (۳۰٪) باعث افزایش بازده زغال شد که نشان‌دهنده مقاومت بهتر در برابر حرارت و کاهش سرعت تجزیه بود. این عملکرد به تشکیل لایه‌های محافظ و کاهش نفوذ حرارت و اکسیژن نسبت داده شد.

مطابق جدول ۴ و شکل ۸ نانورس مونت موریلونیت (MMT) در غلظت‌های مختلف (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد) همراه با نشاسته کاتیونی استفاده شد و مقاومت به اشتعال کاغذ را بهبود بخشید. این ماده با تشکیل زغال (char) بر روی سطح کاغذ، به‌عنوان یک مانع فیزیکی عمل کرده و از انتقال حرارت و اکسیژن به مواد زیرین جلوگیری می‌کند. در غلظت ۳۰٪، بازده زغال به حدود ۴۳٪ افزایش یافت که نشان‌دهنده بهبود پایداری حرارتی و کاهش اشتعال‌پذیری است. در این حالت، کاغذ توانست زمان بیشتری در برابر گسترش شعله مقاومت کند. این عملکرد به دلیل ساختار لایه‌ای مونت موریلونیت است که با نشاسته کاتیونی واکنش داده و مانع از نفوذ شعله و حرارت می‌شود.

دی‌آمونیم فسفات (DAP) نیز به‌عنوان ماده بازدارنده شعله عمل می‌کند. در آزمایش اشتعال‌پذیری عمودی، کاغذهای پوشش داده شده با DAP در غلظت‌های ۲۰٪ و ۳۰٪ رفتار خود خاموش‌شوندگی از خود نشان دادند. این پوشش با ایجاد لایه‌های یکنواخت و پر کردن منافذ سطحی، مدت زمان اشتعال را کاهش داده و گسترش شعله را متوقف می‌کند. نتایج نشان دادند که در غلظت ۳۰٪، کاغذها پس از ۱۲ ثانیه شعله‌ور شدن، توانستند شعله را به‌طور کامل خاموش کنند. این عملکرد به دلیل تولید زغال محافظ و جلوگیری از گسترش احتراق است که به‌عنوان عایق حرارتی عمل می‌کند.



شکل ۹- منحنی‌های TGA و DTG از نمونه‌های کاغذ پوشش داده شده و کاغذ کنترل باگاس در اتمسفر نیتروژن

Figure 9. TGA and DTG curves of coated paper samples and bagasse control paper in nitrogen atmosphere

جدول ۵- داده‌های TGA نمونه‌های کاغذ پوشش یک‌طرفه و دوطرفه و کاغذ کنترل تحت اتمسفر نیتروژن

Table 5- TGA data of one-sided and two-sided coated paper samples and control paper under nitrogen atmosphere

Samples	T _{Onset} 10% (°C)	T _{max} (°C)	CY ₆₀₀ (%)
Control	241/170	342	20/820
DAP – OSC(30%)	212/863	227/620	40/576
DAP – TSC(30%)	194/92	259/180	48/165
NC – OSC(30%)	258/307	354/197	39/19
NC – TSC(30%)	272/179	353/117	43/46

از نمونه شاهد بود. دمای اوج تخریب (T_{max}): دمای اوج تخریب در نمونه‌های تیمار شده ۸۲ درجه سانتی‌گراد بیشتر از نمونه شاهد بود. بازده زغال: بازده زغال در غلظت ۳۰٪ به ۴۸٪ افزایش یافت که به‌طور قابل توجهی بیشتر از نمونه شاهد با بازده زغال ۲۰/۸٪ بود. این بهبودها به دلیل

در آزمایش TGA، کاغذهای تیمار شده با دی‌آمونیم فسفات در غلظت‌های مختلف، عملکرد بهتری نسبت به نمونه شاهد داشتند. نتایج نشان داد که دمای شروع تخریب T(۱۰٪) در نمونه‌های پوشش داده شده با DAP در غلظت ۳۰٪، دمای شروع تخریب حدود ۴۷ درجه سانتی‌گراد کمتر

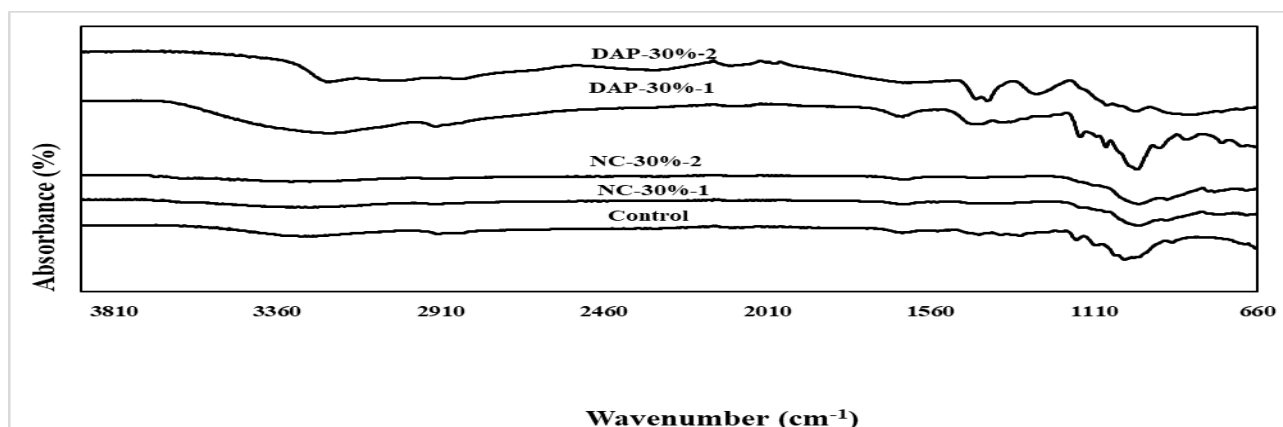
حرارتی بالایی داشته باشد. بازدارنده شعله با تسریع فرایند کم‌آبی سلولز، باعث می‌شود تخریب حرارتی کاغذ باگاس در دمای پایین‌تری آغاز شده و به‌جای تولید گازهای قابل اشتعال، ساختار زغالی پایداری ایجاد شود که به محافظت از لایه‌های زیرین در برابر حرارت کمک می‌کند. این نتیجه مشابه پژوهش انجام شده توسط (Fu et al., 2014; Xiao et al., 2016; Davies et al., 2005; Fu et al., 2005; Jia et al., 2017) است.

تجزیه و تحلیل آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوری (FTIR)

در طیف FTIR، هر ترکیب شیمیایی با توجه به ساختار مولکولی خود پیک‌های خاصی دارد که نشان‌دهنده ارتعاشات مختلف گروه‌های عاملی درون مولکول در کاغذهای مبتنی بر سلولز با و بدون تیمار در شکل (۱۰) نشان داده شده است.

عملکرد دی‌آمونیم فسفات به عنوان بازدارنده شعله در مرحله متراکم است که با تولید زغال محافظ، از گسترش شعله و تخریب حرارتی جلوگیری می‌کند. هر دو ماده باعث بهبود پایداری حرارتی و افزایش بازده زغال در کاغذهای تیمار شده شدند، اما تفاوت‌هایی در عملکرد مشاهده شد. نانورس مونت موریلونیت: با کاهش سرعت تجزیه در دماهای بالا و تشکیل لایه زغال محافظ، مقاومت مناسبی در برابر حرارت نشان داد. دی‌آمونیم فسفات: با کاهش دمای شروع تخریب و افزایش بازده زغال، عملکرد بهتری در کاهش اشتعال‌پذیری داشت. در نهایت، انتخاب ماده به هدف کاربردی بستگی دارد. برای شرایطی که نیاز به کاهش اشتعال‌پذیری و افزایش بازده زغال دارد، دی‌آمونیم فسفات ارجح است.

نتایج نشان می‌دهد که با این اصلاح می‌توان کاغذ باگاس پوشش داده شده با دی‌آمونیم فسفات و نانورس، پایداری



شکل ۱۰- طیف FTIR نمونه‌های کاغذ پوشش داده شده و کاغذ شاهد باگاس

Figure 10- FTIR spectrum of coated paper samples and bagasse control paper

گروه‌های OH ناشی از آب‌های فضای بین‌لایه‌ای؛ باندهای $Si-O$ 1689 ، 1259 ، 776 و 795 cm^{-1} مربوط به پیوندهای $Si-O$ و $Al-O$ که ساختار لایه‌ای نانورس را تقویت می‌کنند؛ پیک 1107 cm^{-1} مربوط به پیوندهای $Si-O-Al$. این پیک‌ها نشان‌دهنده تثبیت ساختار مونت موریلونیت در کاغذ است و به بهبود مقاومت حرارتی و مکانیکی کاغذ کمک می‌کند.

در طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوری (FTIR) مربوط به کاغذهای پوشش داده شده با نانورس مونت موریلونیت، پیک‌های مشخصی در ناحیه‌های زیر مشاهده شد: ناحیه $3620-3690$ cm^{-1} کشش ارتعاشی گروه‌های OH ساختاری موجود در لایه‌های اکتاهدرال و تتراهدرال مونت موریلونیت؛ ناحیه $3430-3450$ cm^{-1} کشش ارتعاشی

کاغذ را با ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی تر بین الیاف بهبود بخشید. با این حال، غلظت‌های بالاتر (۳۰٪) به دلیل کاهش یکنواختی، اثر منفی جزئی داشتند. ویژگی‌های حرارتی: در آزمون TGA، نانورس با تشکیل لایه‌های زغال محافظ و کاهش سرعت تجزیه حرارتی، پایداری حرارتی کاغذ را افزایش داد. نتایج FTIR نیز نشان‌دهنده تثبیت ساختار نانورس در کاغذ بود که به بهبود مقاومت در برابر حرارت و شعله کمک کرد. دی‌آمونیم فسفات به عنوان یک بازدارنده شعله و عامل مقاومتی، تأثیرات مثبتی بر ویژگی‌های کاغذ داشت. ویژگی‌های فیزیکی: این ماده باعث افزایش ضخامت، زاویه تماس و کاهش جذب آب شد. عملکرد DAP در غلظت ۳۰٪ برای آب‌گریزی و کاهش جذب آب بهتر از نانورس بود، اما اثرهای منفی بر یکنواختی در غلظت‌های بالاتر مشاهده نشد. ویژگی‌های مقاومتی DAP: در شاخص‌های کشش، پاره شدن و ترکیدن کاغذ عملکرد بسیار خوبی داشت و در غلظت ۲۰٪ بیشترین تأثیر را نشان داد. به دلیل تشکیل پیوندهای قوی تر در ساختار سلولزی، این ماده در غلظت ۳۰٪ نیز اثرهای مثبتی داشت، اما سختی اضافی به کاهش انعطاف‌پذیری منجر شد. ویژگی‌های حرارتی: در آزمون TGA، DAP با کاهش دمای شروع تخریب و افزایش بازده زغال، مقاومت کاغذ را در برابر شعله و حرارت بهبود بخشید. در آزمون FTIR نیز تأثیرات شیمیایی و مکانیکی این ماده به وضوح مشخص شد و به تشکیل لایه‌های محافظ کمک کرد.

نتیجه‌گیری

یافته‌های این پژوهش نشان داد که استفاده از دو ترکیب زیست‌پایه دی‌آمونیم فسفات (DAP) و نانورس مونت‌موریلونیت (MMT) در ترکیب با نشاسته کاتیونی، به‌طور مؤثری ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی و بازدارندگی شعله کاغذ باگاس را بهبود می‌بخشد. در میان تیمارهای مختلف، ترکیب DAP با غلظت ۳۰ درصد، بیشترین بازده زغال و بهترین رفتار خودخاموش‌شوندگی را نشان داد که تأییدکننده نقش مؤثر آن در کاهش اشتعال‌پذیری است (Di Blasi et al., 2007; Weil et al., 2015). از نظر

همچنین وجود این پیک‌ها تأیید می‌کند که مونت‌موریلونیت باعث کاهش نفوذ شعله و بهبود بازده زغال می‌شود.

در آزمون FTIR برای کاغذهای پوشش داده شده با دی‌آمونیم فسفات: ناحیه $3300-3200\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) با افزایش جذب به دلیل برهم‌کنش‌های بیشتر بین DAP و سلولزوپیک 2900 cm^{-1} : مربوط به ارتعاشات کششی، C-H پیک‌های $1630-1600\text{ cm}^{-1}$ ناشی از جذب آب، پیک‌های $1100-1050\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی C-O و C-O-C است.

پیک‌های $1250-1200\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های فسفات ($P=O$) است. این تغییرات طیفی تأیید می‌کند که DAP به ساختار سلولزی نفوذ کرده و با ایجاد پیوندهای شیمیایی جدید مقاومت مکانیکی و خواص ضد آتش کاغذ را بهبود می‌بخشد. هر دو ماده با تغییر در ساختار طیفی کاغذ، ویژگی‌های مقاومتی و بازدارندگی شعله را بهبود داده‌اند. نانورس مونت‌موریلونیت با تأکید بر پیوندهای Si-O و Al-O، ساختاری مقاوم‌تر و پایداری ایجاد کرده است. این ویژگی‌ها به‌ویژه در بهبود پایداری حرارتی و کاهش نفوذ شعله مؤثر است. دی‌آمونیم فسفات: با ایجاد پیوندهای جدید فسفات و تعامل با گروه‌های هیدروکسیل، مقاومت مکانیکی و بازده زغال کاغذ را افزایش داده و به‌طور همزمان خاصیت خود خاموش‌شوندگی ایجاد کرده است.

بحث

نانورس مونت‌موریلونیت به دلیل ساختار لایه‌ای و سطح ویژه بالا، تأثیر قابل توجهی در بهبود ویژگی‌های فیزیکی، مقاومتی و حرارتی کاغذ داشته است. ویژگی‌های فیزیکی: پوشش‌دهی با نانورس باعث افزایش ضخامت، زاویه تماس و کاهش جذب آب شد. بهترین عملکرد در غلظت ۲۰٪ مشاهده شد، اما در غلظت ۳۰٪ تجمع ذرات و تشکیل لایه‌های غیریکنواخت به کاهش کارایی منجر گردید. ویژگی‌های مقاومتی: نانورس شاخص‌های کشش، پاره شدن و ترکیدن

کربونیزاسیون و ایجاد لایه‌های محافظ غنی از سیلیکات، به پایداری حرارتی کمک کرد (Laoutid et al., 2009; Xie et al., 2020). در حالی که DAP با آزادسازی آمونیاک و اسید فسفریک، تجزیه حرارتی را به تعویق انداخته و موجب تشکیل لایه زغال کربنی پایدار در مرحله متراکم شد (Fu et al., 2014; Jia et al., 2017).

در مجموع، با در نظر گرفتن کارایی هر دو ماده، دی‌آمونیم فسفات به دلیل رفتار خودخاموش‌شوندگی، افزایش بازده زغال، بهبود قابل توجه در آب‌گریزی و مقاومت‌های مکانیکی، گزینه مؤثرتری برای بهبود ایمنی و عملکرد کاغذهای سلولزی در کاربردهای مقاوم به شعله محسوب می‌شود. از سوی دیگر، نانورس مونت‌موریلونیت می‌تواند در شرایطی که نیاز به پایداری حرارتی بیشتر و ساختار مقاوم لایه‌ای وجود دارد، جایگزین مناسبی باشد. اگرچه نانوذرات رس نیز عملکرد مطلوبی داشته‌اند، DAP عملکرد جامع‌تر و متعادلی را در بهبود تمامی ویژگی‌ها ارائه کرده است.

مقاومت به جذب آب و افزایش زاویه تماس، DAP عملکرد برتری نسبت به نانورس داشت؛ این به دلیل ایجاد لایه‌های یکنواخت‌تر و کاهش انرژی سطحی بود که از نفوذ آب به داخل بافت سلولزی جلوگیری کرد (Sharifi et al., 2009). در مقابل، نانورس مونت‌موریلونیت نیز با ایجاد ساختارهای پایدار لایه‌ای و کاهش تخلخل سطحی، به‌ویژه در غلظت‌های بالا، تأثیر چشمگیری بر کاهش جذب آب داشت (Ashley et al., 2013). در ارزیابی‌های مقاومتی، هر دو ماده در غلظت ۲۰ درصد توانستند شاخص‌های کشش، پاره‌شدن و ترک‌شدن را به‌طور قابل توجهی افزایش دهند. در این میان، DAP با نفوذ به درون بافت سلولزی و ایجاد پیوندهای قوی‌تر، اثر تقویت‌کننده قوی‌تری نسبت به نانورس نشان داد (Castvan et al., 2015). با این حال، در غلظت‌های بالاتر، افزایش سختی و ایجاد کریستال‌های درشت باعث کاهش انعطاف‌پذیری و افت نسبی عملکرد مقاومتی شد. در زمینه خواص کندسوزی، نانورس مونت‌موریلونیت از طریق تسهیل

References

- ASTM, 2020. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. ASTM E1131-20.
- Ashley, R.H., Matthew, R., Gillian, G.A. and Elsie, E.E., 2013. Clays and tetracyclines: composite formulation and antibacterial properties', in XV International Clay Conference.
- Basak, S., Samanta, K.K., Chattopadhyay, S.K. and Narkar, R., 2015. Thermally stable cellulosic paper made using banana pseudostem sap: a wasted by-product', *Cellulose*, 22, pp. 2767–2776. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0662-7>
- Božič, M., Liu, P., Mathew, A.P. and Kokol, V., 2014. Enzymatic phosphorylation of cellulose nanofibers to new highly-ions adsorbing, flame-retardant and hydroxyapatite-growth induced natural nanoparticles', *Cellulose*, 21, pp. 2713–2726. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0281-8>
- Browne, F., 1958. Theories of the combustion of wood and its control', United States Department of Agriculture Forest Service Report, 2136, pp. 1–72.
- Castvan, S., Lazarevic, D., Stojanovic, P., Ivkovic, Z., Petrovic, R. and Kovic, J., 2015. Improvement of the

- mechanical properties of paper by starch coatings modified with sepiolite nanoparticles', *Starch*, 67, pp. 373–380. <https://doi.org/10.1002/star.201400171>
- Davies, P.J., Horrocks, A.R. and Alderson, A., 2005. The sensitization of thermal decomposition of ammonium polyphosphate', *Thermochimica Acta*, 432(1–2), pp. 73–82.
- Di Blasi, C., Branca, C. and Galgano, A., 2007. Effects of diammonium phosphate on the yields and composition of products from wood pyrolysis', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, pp. 430–438. <https://doi.org/10.1021/ie0612616>
- Ding, Y., Huang, K., Li, W., Du, K., Lu, Y. and Zhang, T., 2020. Thermal interaction analysis of isolated hemicellulose and cellulose by kinetic parameters during biomass pyrolysis', *Energy*, 195, p. 117010. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117010>
- Dong, L.Y. and Zhu, Y.J., 2017. A new kind of fireproof flexible inorganic nanocomposite paper and its application to the protection layer in flame-retardant fiber-optic cables', *Chemistry – A European Journal*, 23, pp. 4597–4604. <https://doi.org/10.1002/chem.201604552>
- Fu, Q., Medina, L., Li, Y., Carosio, F., Hajian, A. and

- Berglund, L.A., 2014. Nanostructured wood hybrids for fire-retardancy prepared by clay impregnation into the cell wall', *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, pp. 36154–36163. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10008>
- Gholamian, H. and Javed, A., 2021. Investigating the effect of clay nanoparticles and different coatings on increasing the thermal properties and fire resistance of wood', *Color Science and Technology*, 15(3), pp. 165–176.
- Guazzotti, V., Limbo, S., Piergiovanni, L., Fengler, R., Fiedler, D. and Gruber, L., 2015. A study into the potential barrier properties against mineral oils of starch-based coatings on paperboard for food packaging', *Food Packaging and Shelf Life*, 3, pp. 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2014.09.003>
- Howell, B.A., Lienhart, G.W., Livingstone, V.J. and Aulakh, D., 2014. 1-Dopyl-1,2-(4-hydroxyphenyl) ethene: A flame retardant hardener for epoxy resin', *Polymer Degradation and Stability*, 175, p. 109110. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109110>
- Jia, Y.L., Lu, Y. and Zhang, G.X., 2017. Facile synthesis of an eco-friendly nitrogen-phosphorus ammonium salt to enhance the durability and flame retardancy of cotton', *Journal of Materials Chemistry A*, 5, pp. 9970–9981. <https://doi.org/10.1039/c7ta01106g>
- Kazuaki, N., Megumi, A. and Takayuki, T., 2018. Lignocellulose nanofibers prepared by ionic liquid pretreatment and subsequent mechanical nanofibrillation of bagasse powder: application to esterified bagasse/polypropylene composites', *Carbohydrate Polymers*, 182, pp. 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.003>
- Kollman, F.F.P. and Côté, W.A., 1968. *Principles of wood science and technology: solid wood*. Allen & Unwin.
- Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M. and Dubois, P., 2009. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites', *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63(3), pp. 100–125. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>
- Mark, R.E. Jr., Habeger, C.C., Borch, J., Lyne, M.B. and Decker, M., 2002. *Handbook of physical testing of paper*. 1st edn. pp. 562–873. <https://doi.org/10.1201/9781482290103>
- Mortazavi, F., Resalati, H., Rasouli, S. and Asadpour, G., 2021. Investigation of industrial paper coating with recycled kaolin', *Journal of Color Science and Technology*, 15(2), pp. 117–129.
- Narchin, P. and Afra, E., 2014. Characteristics, operation mechanism, and applications of clay', *Quarterly Journal of Scientific-Promotional of Nanoworld*, (35), p. 4.
- Oliveira, P., Conceição, S., Santos, N.F., Velho, J. and Ferreira, P., 2004. The influence of rheological modifiers on coated papers: A comparison between CMC and MHPG', in *Proceedings of III CIADICYP Congress*, Madrid/Cordoba, Spain, pp. 354–359.
- Pan, H., Song, L., Ma, L., Pan, Y., Liew, K.M. and Hu, Y., 2014. Layer-by-layer assembled thin films based on fully biobased polysaccharides: Chitosan and phosphorylated cellulose for flame-retardant cotton fabric', *Cellulose*, 21(5), pp. 2995–3006. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0318>. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0276-5>
- Papaspyrides, C.D. and Kiliaris, P., 2014. *Polymer green flame retardants*. Netherlands: Elsevier, pp. 3–6. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53808-6.05001-0>
- Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N.M., Ebrahim, G., Karimi, A.N. and Dufresne, A., 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites', *European Polymer Journal*, 44(8), pp. 2489–2498. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.05.024>
- Sharifi, N. and Taghavinia, N., 2009. Silver nano-islands on glass fibers using heat segregation method', *Materials Chemistry and Physics*, 113, pp. 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.026>
- Shen, J. and Qian, X., 2012. Use of mineral pigments in fabrication of superhydrophobically engineered cellulosic paper', *BioResources*, 7(4), pp. 4495–4498. <https://doi.org/10.15376/biores.7.4.4495-4498>
- Silva, T.C.F., Habibi, Y., Colodette, J.L., Elder, T. and Lucia, L.A., 2012. A fundamental investigation of the microarchitecture and mechanical properties of tempo-oxidized nanofibrillated cellulose (NFC)-based aerogels', *Cellulose*, 19(6), pp. 1945–1956. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9761-x>
- Song, Z., Xiao, H. and Zhao, Y., 2014. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper', *Carbohydrate Polymers*, 111, pp. 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.049>
- TAPPI (2013) 'Standard conditioning and testing atmospheres for paperboard pulp handsheets and related products', *TAPPI Test Methods*, T 402 sp-08.
- Tavakoli, M., Ghasemian, A., Dehghani-Firouzabadi, M.R. and Mazela, B., 2021. Cellulose and its nano-derivatives as a water-repellent and fire-resistant surface: A review', *Materials*, 15(1), p. 82. <https://doi.org/10.3390/ma15010082>

- Tutus, A., Cicekler, M. and Deniz, I., 2012 'Using of burnt red pine wood for pulp and paper production', *KSU Journal of Engineering Science*, pp. 90–95. (In Turkish, abstract in English).
- Weil, E.D. and Levchik, S.V., 2015. Flame retardants for plastics and textiles: Practical applications. Germany: Hanser, pp. 303–333. <https://doi.org/10.3139/9781569905791.fm>
- Xiao, Z., Xu, J., Mai, C., Militz, H., Wang, Q. and Xie, Y., 2016. Combustion behavior of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood treated with a dispersion of aluminum oxychloride-modified silica', *Holzforschung*, 70, pp. 1165–1173. <https://doi.org/10.1515/hf-2016-0062>
- Xie, J., Xu, J., Cheng, Z., Chen, J., Zhang, Z., Chen, T., Yang, R. and Sheng, J., 2020. Facile synthesis of fluorine-free cellulosic paper with excellent oil and grease resistance', *Cellulose*, 27, pp. 7009–7022. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03248-w>.
- Younis, A.A., Mohamed, S.A.A., El-Samahy, M.A. and Abdel Kader, A.H., 2021. Novel fire-retardant bagasse papers using talc/cyclodiphosphazane and nanocellulose as packaging materials', *Egyptian Journal of Petroleum*, 30, pp. 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2020.12.005>
- Zaheri, S. and Asadpur, G., 2019. Feasibility study of using different types of bio-polymer coatings on paper packaging materials', *Packaging Science and Art*, 10(38), pp. 18–27. (In Persian)
- Zhang, T., Wu, M., Kuga, S., Ewulonu, C.M. and Huang, Y., 2020. Cellulose nanofibril-based flame retardant and its application to paper', *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(27), pp. 10222–10229. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02892>