

## Effect of the CNFs and CNCs based-flame retardants on the fire retardancy of the hand-made coated paperboard

Mehrnoosh Tavakoli<sup>1\*</sup>, Ali Ghasemian<sup>2</sup>, Mohammad Reza Dehghani firouzabadi<sup>3</sup>,  
Wojciech Grześkwiak<sup>4</sup> and Bartłomiej Mazela<sup>5</sup>

1\*- Corresponding Author, Ph.D. in Pulp and Paper Industry, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, Email: m.tavakoli@gau.ac.ir

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

3- Associate Professor, Department of Paper Science and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

4- Assistant Professor, Faculty of Forestry and Wood Technology, Poznań University of Life Sciences, Poland

5- Professor, Faculty of Forestry and Wood Technology, Poznań University of Life Sciences, Poland

Received: October 2023

Revised: October 2023

Accepted: December 2023

### Abstract

**Background and objectives:** The destructive effects of heat in cellulose substrates, which are the basic materials for the packaging industries, high-quality hygiene packaging, and ammunition packaging, are obvious and inevitable. Therefore, it is essential to modify the structure of these bio-based products with green and environmentally friendly materials, to increase their durability against heat.

**Methodology:** In the current study, TEMPO-oxidized CNFs and CNCs, were initially and separately retarded using flame retardant mixtures, including dual “ammonium monophosphate+albumin”, “silica+methyltri-methoxysilane”, and quadruple “ammonium monophosphate+albumin+silica+methyltri-methoxysilane”. Using a rod coater, each combination was then coated individually on the produced cellulosic paperboards. Flame retardancy properties were evaluated by three thermal experiments, including a Mini Fire Tube, Limited Oxygen Index, and Mass Loss Calorimeter.

**Results:** Based on the observed results, the role of mono-ammonium phosphate, due to the presence of phosphorus-containing groups as the driving force of the charring during combustion, was more prominent and significant in the dual coating mixture than the quadruple coating mixture, containing silica and phosphorus, both in the paperboards coated based on CNFs and paperboards coated based on CNCs. Comparison of the CNFs and CNCs based-flame retardant, as the main basis of the coating formulation, showed that paperboards coated with CNFs based-flame retardant, due to having amorphous and crystalline regions, had much lower amount of mass loss in the Mini Fire Tube test, almost similar Limited Oxygen Index, and Peak Heat Release Rate (PHRR) and Heat Release Rate (HRR) in the Mass Loss Calorimeter test, compared to those of the paperboard coated with CNCs based-flame retardant.

**Conclusion:** In general, CNFs and CNCs based-flame retardants with mono-ammonium phosphate and albumin, even in low concentrations, can be used as effective retardants and replacements for conventional flame retardants, in high-quality cellulose-based packaging production.

**Keywords:** Coating, Flame retardancy, Cellulose nanofibers, Cellulose nanocrystals.

## اثر نانو الیاف و نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده به‌عنوان ماده پوشش بر ویژگی‌های کندسوزی مقوای دست‌ساز

مهرنوش توکلی<sup>۱\*</sup>، علی قاسمیان<sup>۲</sup>، محمدرضا دهقانی فیروزآبادی<sup>۳</sup>، ویتک گرژکویاک<sup>۴</sup> و بارت مازلا<sup>۵</sup>

\*<sup>۱</sup>- نویسنده مسئول، دانش‌آموخته دکتری رشته صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

پست الکترونیک: m.tavakoli@gau.ac.ir

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- استادیار، دانشکده جنگل‌داری و فناوری چوب، دانشگاه علوم زیستی پوزنان، لهستان

۵- استاد، دانشکده جنگل‌داری و فناوری چوب، دانشگاه علوم زیستی پوزنان، لهستان

تاریخ پذیرش: آذر ۱۴۰۲

تاریخ اصلاح نهایی: آبان ۱۴۰۲

تاریخ دریافت: آبان ۱۴۰۲

### چکیده

سابقه و هدف: اثرهای مخرب ناشی از افزایش حرارت در بسترهای سلولزی که به‌عنوان پایه‌های اصلی صنایع بسته‌بندی، بسته‌بندی‌های مرغوب بهداشتی و بسته‌بندی مهمات به‌کار می‌روند، امری بدیهی و ناگزیر است. از این رو، اصلاح ساختار این فراورده‌های زیستی توسط ترکیبات شیمیایی سبز و دوستدار محیط‌زیست به‌منظور افزایش دوام در برابر حرارت، ضروریست.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش، نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال‌های سلولزی اکسید شده با تمپو، به‌صورت جداگانه، بوسیله ترکیبات حاوی مواد کندسوزکننده، به‌صورت مخلوط دوگانه شامل «مونوآمونیم فسفات و پروتئین آلبومین»، «سیلیکا و متیل‌تری‌متوکسی سیلان» و مخلوط چهارگانه حاوی هر چهار ماده یادشده، کندسوز شدند. سپس هر مخلوط به‌صورت جداگانه بوسیله پوشش‌دهنده میله‌ای روی مقوای سلولزی تولیدی، پوشش‌دهی شد. ویژگی‌های کندسوزی مقوای حاصل بوسیله سه آزمون حرارتی شامل: لوله آتش کوچک، درصد شاخص اکسیژن محدود و گرماسنج کاهش وزن ارزیابی شدند.

نتایج: بر مبنای نتایج مشاهده شده، نقش مونوآمونیم فسفات، به‌دلیل حضور گروه‌های فسفات به‌عنوان عامل پیش‌برنده واکنش زغال‌سازی در هنگام سوختن، به‌تنهایی در مخلوط دوگانه برجسته‌تر از مخلوط چهارگانه پوشش‌دهی، در مقوای پوشش‌دهی‌شده بر پایه نانوالیاف سلولزی و مقوای پوشش‌دهی‌شده بر پایه نانوکریستال‌های سلولزی بود. مقایسه نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده، به‌عنوان پایه اصلی فرمول پوشش‌دهی نشان داد که مقوای پوشش‌دهی‌شده با نانوالیاف سلولزی کندسوز شده، به‌دلیل دارا بودن بخش‌های آمورف و کریستالی، میزان کاهش وزن بسیار کمتری در آزمون لوله آتش کوچک، درصد شاخص اکسیژن محدود تقریباً مشابه و حداکثر سرعت آزادسازی گرما و سرعت آزادسازی گرمای تقریباً یکسانی را در آزمون گرماسنج کاهش وزن، نسبت به مقوای پوشش‌دهی‌شده با نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده، نشان دادند. نتیجه‌گیری: به‌طور کلی، نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده با مونوآمونیم فسفات و آلبومین حتی در غلظت کم، می‌توانند به‌عنوان کندسوزکننده مؤثر و جایگزین کندسوزکننده‌های سنتی متداول، برای تولید بسته‌بندی‌های سلولزی باکیفیت استفاده شوند.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌دهی، کندسوزی، نانوالیاف سلولزی، نانوکریستال‌های سلولزی.

## مقدمه

امروزه زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی به‌عنوان جایگزین‌های زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدپذیر فراورده‌های نفتی مطرح هستند. مشکلات محیط‌زیستی مانند آلودگی، گرم شدن کره زمین و کمبود منابع سوختی که از توسعه صنایع مختلف حاصل می‌شود، منجر به این گذار مثبت شده‌است (Silva et al., 2012).

سلولز، به‌عنوان فراوان‌ترین پلی‌ساکارید شناخته‌شده و ماده اصلی موجود در ساختار دیواره سلولی گیاهان که از زیست‌توده لیگنوسلولزی مشتق شده‌است، منشأ گسترده ترکیبات آلی نیز می‌باشد (Sonnier et al., 2018). این هموپلیمر خطی که از واحدهای  $\beta$ -D-گلوکوپیزانوز (اتصال ۱-۴) تشکیل شده و دارای سه گروه هیدروکسیل آزاد در ساختار خود است، قابلیت مصرف گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد (Klemm et al., ; Ioelovich et al., 2008). سلولز به‌عنوان یک ماکرومولکول زیستی و به‌دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل که می‌تواند با گروه‌های دیگری مانند آمین، کربوکسیل، فسفریل و غیره جایگزین شود، توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده‌است تا ویژگی‌های برجسته و بی‌ظنیری از آن به‌دست آید. دارا بودن ویژگی‌های بی‌بدیل سلولز، آن را به پایه‌ای منحصر به فرد برای بسیاری از کاربردها و مصارف بین‌رشته‌ای تبدیل کرده‌است. در مطالعات زیادی از انواع مختلف منابع سلولزی و ویژگی‌های مختلف آنها به دو شکل خام و اصلاح‌شده برای دستیابی به ویژگی‌های مورد نظر و خاص استفاده شده‌است (Helanto Lourenço et al., ; Yook et al., 2020; et al., 2019; Xie et al., 2020; 2019). برای نمونه، نشاسته، کیتوزان و به‌ویژه سلولز به‌عنوان زیست‌مواد بیشتر در مصارف مربوط به کندسوزی به‌کار می‌روند (Sonnier et al., 2018). شکل‌های مختلف سلولز مانند مشتقات سلولز، سلولز بازسازی‌شده، میکروکریستال سلولز (MCC)، نانوکریستال‌های سلولز (CNCs)، نانوالیاف سلولز (CNFs) و سایر شکل‌های اصلاح‌شده سلولز، هم در مقیاس آزمایشگاهی و هم در مقیاس صنعتی مورد توجه محققان زیادی قرار گرفته‌اند

(Kargarzadeh et al., 2017; Mariano et al., 2014).

در سال‌های اخیر استفاده از فناوری نانو برای افزایش سطح ویژه الیاف و تهیه نانو ذرات از الیاف با هدف استفاده در فراورده‌های کاغذی، مورد توجه و بررسی فراوان قرار گرفته‌است. به نظر می‌رسد استفاده از این‌گونه ذرات نانوسلولزی در فراورده‌های کاغذی سبب تقویت ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی و حتی نوری و چاپ‌پذیری آنها می‌شود. همچنین، نانوسلولزها به‌عنوان یکی از مهمترین شکل‌های تغییر یافته سلولز، ظرفیت زیادی برای استفاده در کاربردهای گوناگون بسته‌بندی دارند و می‌توانند به‌عنوان پرکننده، افزودنی مقاومت‌دهنده در کامپوزیت‌ها، ماده پوشش‌دهی و فیلم نازک مستقل به‌کار روند. نانوسلولزها به‌دلیل دارا بودن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جذاب به‌همراه قابلیت تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری، بستری مناسب برای بسیاری از اهداف بسته‌بندی پایدار نیز تلقی می‌شوند.

پلیمرهای زیستی از منابع تجدیدپذیر و زیست‌تخریب‌پذیر تهیه شده و به‌عنوان پوشش کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمرهای زیستی یا پلیمرهای بر پایه زیستی، در بیشتر موارد به‌عنوان جایگزین پلیمرهای فسیلی و پلیمرهای مصنوعی به‌کار می‌روند تا راه‌های جدید برای پوشش‌های کاغذی و مقوای بر پایه زیستی ایجاد کنند. هر پلیمر به‌طور خاص می‌تواند قابلیت‌های منفرد یا چندگانه‌ای را برای پوشش کاغذ فراهم کند و با توجه به هدف مورد استفاده، انتخاب شود. یک مثال از ماده زیستی غیرسمی و زیست‌تخریب‌پذیر، فیلم نانو سلولز است که دارای ویژگی‌هایی مانند تجدیدپذیری و مقاومت مکانیکی زیاد می‌باشد (Osong et al., 2014; Kumar Rastogi et al., 2015). توسط بسیاری از پژوهشگران گزارش شده‌است که نانوالیاف سلولزی به‌عنوان ماده پوشش‌دهی برای کاغذ و مقوا در مصارف بسته‌بندی استفاده می‌شود (Freire et al., 2013; Vartiainen et al., 2016; Hamada et al., 2010). اثرهای مثبت نانوالیاف سلولزی به‌عنوان ماده پوشش‌دهی برای مواد بسته‌بندی در تحقیقات مختلف، به‌صورت افزایش مقاومت کاغذ، کاهش انتقال اکسیژن و کاهش نفوذپذیری هوا گزارش

حاوی فسفر به‌عنوان بازدارنده‌های شعله توسط تشکیل لایه زغال عمل می‌کنند. لایه زغال میزان ماده سوختنی در دسترس را کاهش داده و با جمع شدن روی سطح مانند مانعی محافظ عمل می‌کند. تشکیل لایه متورم منجر به کاهش حرارت در لایه‌های زیرین می‌شود. لایه زغالی تشکیل شده دارای اثرهای مثبت دوگانه بوده و توسط مقدار ثابت اتم‌های کربن باقیمانده که ساختار پلیمری را تشکیل می‌دهند، سبب کاهش مقدار مواد فرار و سرعت انتشار حرارت در طول فرایند سوختن می‌شود. همچنین مانند بستری محافظ، سبب کاهش انتقال گرما به پلیمر زیرین می‌شود و سینتیک انتشار حرارت را از طریق فرایند خود ترمی اصلاح می‌کند (Silva et al., 2012; Mngomezulu et al., 2014; Laoutid et al., 2009; Costes et al., 2017).

این پژوهش، با توجه به این نکته که به‌طورکلی کاغذ و مقوا به‌عنوان یکی از انواع زیست‌توده لیگنوسلولزی، در مجاورت حرارت و شعله و حتی بدون وجود آن، به آسانی مشتعل می‌شوند و تنها مواد معدنی به‌صورت خاکستر باقی می‌مانند، انجام شد. بنابراین، توسعه ویژگی‌های مقاومت در برابر آتش و یا کندسوزکنندگی برای کاربردها و اهداف خاص در صنایع مختلف ناگزیر است. بسترهای سلولزی کندسوز شده دارای ظرفیت ذاتی به‌منظور استفاده در مصارف مختلف مانند حمل‌ونقل هوایی، تجهیزات الکترونیکی، اوراق بهادار و بسته‌بندی مهمات در صنایع دفاعی و نظامی هستند. همچنین، در سال‌های اخیر به‌منظور کاهش اثرهای منفی محیط‌زیستی، صنایع پلیمری به زیست‌کندسوزکننده‌ها که از پلیمرهای طبیعی مانند سلولز، لیگنین، نشاسته، آلژینات و ... نشأت می‌گیرند، روی آورده‌اند. ساختارهای غنی از اکسیژن زیست‌پلیمرها سبب کاهش نسبی سرعت آزادسازی گرما در طول سوختن و شکل‌گیری لایه ممانعتی زغال می‌شود. تشکیل لایه محافظتی بر روی سطوح بسترهای سلولزی با استفاده از زیست‌کندسوزکننده‌ها سبب بهبود رفتار حرارتی پلیمرها نیز می‌شود.

شده‌است (Stenius & Rezayati Charani et al., 2013; Syverud, 2009). نانوکریستال‌های سلولز نیز برای پوشش‌دهی بسترهای مختلفی مانند کاغذ و فیلم سلولزی بازسازی‌شده مورد استفاده قرار گرفت و مشخص شد که تأثیرات مطلوب مشابه با نانوالیاف سلولزی به‌ویژه برای ویژگی‌های مقاومتی و نفوذپذیری هوا، ارائه داده‌است (Yang et al., 2014).

به‌طورکلی، نقش تعیین‌کننده کندسوزکننده‌ها، تداخل در خودپایداری چرخه سوختن پلیمر می‌باشد که از طریق ممانعت از گسترش حرارت به‌صورت فیزیکی (خنک شدن، رقیق شدن سوخت، تشکیل لایه محافظ) و یا شیمیایی (فاز گازی، فاز تغلیظ شده) تعریف شده‌است. خاموش کردن شعله و کاهش سرعت آتش (سوختن) با استفاده از روش‌های «اصلاح فرایند پیرولیز، کاهش مواد فرار اشتعال‌پذیر و افزایش گازهای کم اشتعال به‌صورت یک لایه ممانعتی بین پلیمر و لایه‌های زیرین»، «جدا کردن حرارت و شعله از اکسیژن موجود در هوا»، «استفاده از کندسوزکننده‌ها و یا عوامل رقیق‌کننده» و «کاهش رگرسیون و حرارت برگشتی به پلیمر که از طریق ایجاد و توسعه لایه ممانعتی محافظ مانند لایه زغال و یا پوشش دهی ترمی در زمانی که پلیمرها در معرض منابع گرمایی قرار می‌گیرند و مانع از پیرولیز دوباره می‌شوند»، انجام می‌شود. همچنین، کندسوزکننده‌ها براساس سازوکار عملکردی به دو دسته واکنشی و افزایشی تقسیم می‌شوند (Mazela et al.; Price et al., 2001; Silva et al., 2012; Mngomezulu et al.; Laoutid et al., 2009; al., 2020; Costes et al., 2017; al., 2014). بازدارنده‌های آتش از نظر ساختار شیمیایی، نحوه عملکرد و غلظت و سطح مصرف متفاوت هستند. برای سال‌های متمادی از کندسوزکننده‌های حاوی هالوژن که از طریق جلوگیری از سوختن در فاز گازی عمل می‌کنند، استفاده می‌شد. اگرچه در غلظت کم، کارآیی خوبی ارائه دادند، اما مصرف این نوع کندسوزکننده‌ها در ده سال اخیر به‌دلیل تولید گازهای سمی و مقدار زیادی دود، محدود شده‌است. کندسوزکننده‌های

## مواد

در این بررسی، از خمیرکاغذ الیاف بلند رنگ‌بری شده سوزنی‌برگان (ساخت کشور سوئد) استفاده شد که پس از خمیرسازی دوباره، در تهیه مقوای دست‌ساز با میانگین وزن پایه  $300 \pm 5$  گرم بر مترمربع، ضخامت متوسط  $0.2 \pm 0.5$  میلی‌متر و قطر  $0.1 \pm 200$  میلی‌متر استفاده گردید. مواد شیمیایی مورد استفاده، به ترتیب شامل ژل نانوالیاف سلولزی با غلظت ۶ درصد (شرکت نانو نوین پلیمر ایران)، ژل نانوکریستال-های سلولزی با غلظت ۷/۴ درصد (شرکت BGB کانادا)، ۶،۶،۲،۲-تترامتیل-۱-پیریدینیلوکس (تمپو، شرکت Pul-Aura لهستان)، نمک مونوآمونیم فسفات ( $NH_4H_2PO_4$ )، شرکت ChemPur لهستان)، پروتئین آلومین (شرکت CHemPur لهستان)، سیلیکا ( $SiO_2$ )، شرکت EVONIK GMBH آلمان) و متیل‌تری‌متوکسی سیلان ( $C_4H_{12}O_3Si$ )، شرکت Sigma Aldrich آمریکا) بودند. در ابتدا خمیرکاغذ الیاف بلند رنگ‌بری شده سوزنی‌برگان، به صورت قطعات کوچک به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط در آب غوطه‌ور شده و بعد به منظور جداسازی الیاف آن از هم، درون دستگاه پراکنده‌ساز آزمایشگاهی قرار گرفتند. از دستگاه ورقه‌ساز آزمایشگاهی (Rapid-Köthen) برای تولید مقوای دست‌ساز آزمایشگاهی، بر اساس دستورکار استاندارد شماره ISO 5269-1: 200 و با وزن پایه  $300 \pm 5$  گرم بر مترمربع که به عنوان تیمار A برای پوشش‌دهی با نانوسلولز مشخص شده است، استفاده گردید.

## روش‌ها

تیمارهای آزمایشی این تحقیق، شامل پنج تیمار و حداقل سه تکرار در هر تیمار بود. نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال‌های سلولزی، هر یک به‌طور جداگانه در سطح مصرف سه درصد، ابتدا به‌منظور افزایش تعداد گروه‌های کربوکسیل و افزایش واکنش‌پذیری، با مقدار ثابت یک درصد و ۶،۶،۲،۲-تترامتیل-۱-پیریدینیلوکس (تمپو) مخلوط شدند (تیمار B<sub>1</sub>). برای کندسوزی نانوالیاف مذکور، از سه مخلوط مختلف (دو مخلوط دوگانه و یک مخلوط چهارگانه) شامل: «مونوآمونیم فسفات + آلومین» - (تیمار B<sub>2</sub>)، «سیلیکا + متیل‌تری‌متوکسی سیلان» -

(تیمار B<sub>3</sub>) و «مونوآمونیم فسفات + آلومین + سیلیکا + متیل-تری‌متوکسی سیلان» - (تیمار B<sub>4</sub>) با سطح مصرف ثابت ۱۴ درصد برای هر مخلوط (مقدار هفت درصد برای هر ماده در مخلوط‌های دوگانه و سه و نیم درصد برای هر ماده در مخلوط چهارگانه) استفاده شد.

### پوشش‌دهی مقوای دست‌ساز آزمایشگاهی

عملیات پوشش‌دهی توسط پوشش‌دهنده میله‌ای (Meyer's rod, No. 5 rods) و در سطح وزنی سه و نیم گرم بر مترمربع روی مقوای پایه انجام شد. بعد از پوشش‌دهی، نمونه‌ها به آن با دمای ۷۵-۸۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک دقیقه انتقال یافتند (Song et al., 2014). یادآوری می‌شود که قبل و بعد از پوشش‌دهی از پرس گرم با دمای ۹۸ درجه سانتی-گراد، به مدت ده دقیقه برای افزایش میزان صافی سطح استفاده شد. از مقوای دست‌ساز پوشش‌دهی نشده به عنوان نمونه شاهد (تیمار A) استفاده شد.

### بررسی ویژگی‌های کندسوزی

ویژگی‌های کندسوزی نمونه‌های شاهد و کندسوز شده، به ترتیب توسط سه آزمون: لوله آتش کوچک (MFT)، شاخص اکسیژن محدود (LOI) و گرماسنج کاهش وزن (MLC) اندازه‌گیری و مشخص شد.

آزمون لوله آتش کوچک، به عنوان آزمون ابتدایی و روش اصلاح شده و پیشرفته آزمون اشتعال‌پذیری عمودی بر اساس دستور کار استاندارد شماره ASTM E69، شناخته شده است. برای این آزمون، حداقل ده تکرار از هر نمونه با مقیاس مشخص، شامل طول:  $1 \pm 10$  میلی‌متر، عرض:  $1/5 \pm 100$  میلی‌متر و وزن اولیه:  $0.5 \pm 0.35$  گرم انجام شد.

حداقل غلظت اکسیژن مورد نیاز بوسیله آزمون شاخص اکسیژن محدود و در مخلوطی از اکسیژن و نیتروژن، برای نمونه‌هایی دارای ابعاد مشابه با آزمون لوله آتش کوچک، با حداقل ده تکرار، اندازه‌گیری شد.

آزمون گرماسنج کاهش وزن برای ارزیابی پارامترهای اساسی کندسوزی، مانند سرعت آزادسازی گرما (HRR)،

## نتایج

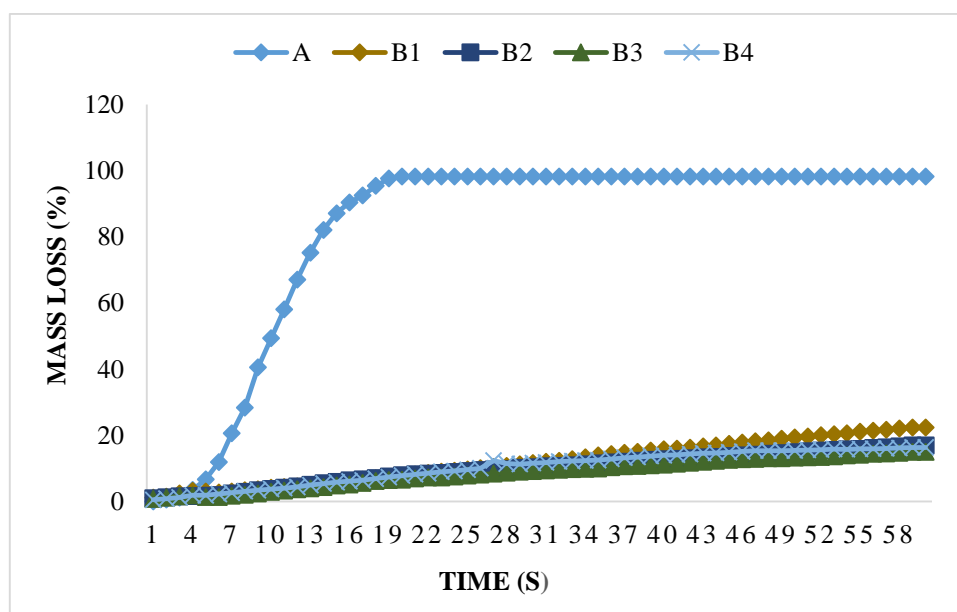
مقایسه ویژگی‌های کندسوزی مقواهای پوشش‌دهی شده با نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده

الف) بررسی فاکتور کاهش وزن در آزمون لوله آتش کوچک

بیشترین مقدار کاهش وزن در مقواهای پوشش‌دهی شده با نانوالیاف سلولزی، به نمونه شاهد و پوشش‌دهی نشده اختصاص یافت. در مقواهای پوشش‌دهی شده و کندسوز شده با سه مخلوط «مونوآمونیم فسفات + آلومین»، «سیلیکا + متیل تری متوکسی سیلان» و «مونوآمونیم فسفات + آلومین + سیلیکا + متیل تری متوکسی سیلان»، کاهش وزن بیش از پنج برابر مشاهده شد (شکل ۱).

حداکثر سرعت آزادسازی گرما (PHRR)، گرمای آزاد شده کل (THR) و گرمای مؤثر سوختن (EHC)، به عنوان تابعی از زمان سوختن، بر اساس دستور کار استاندارد شماره ISO 13927 انجام شد. نمونه‌های مربع شکل با ابعاد  $100 \times 100$  میلی‌متر در سه تکرار آزمون شدند. شار حرارتی در آزمون گرماسنج کاهش وزن، به مقدار ثابت ۳۵ کیلووات بر مترمربع و دمای آن، ۶۸۰ درجه سانتی‌گراد بود.

کلیه محاسبات آماری با استفاده از نرم‌افزار (SPSS) و بر اساس 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.

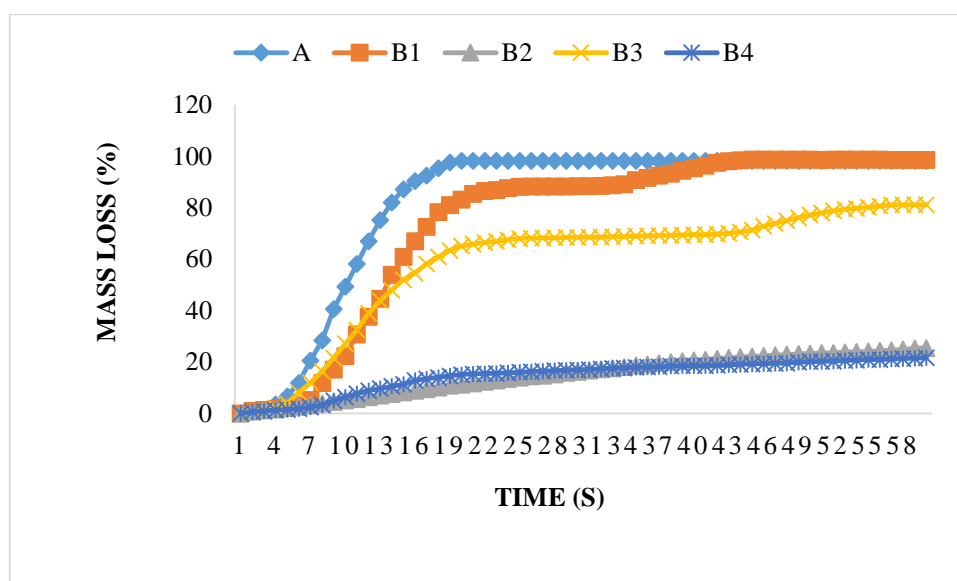


شکل ۱- مقدار کاهش وزن تیمارهای تابع زمان (۶۰ ثانیه) برای مقواهای پوشش‌دهی شده با نانوالیاف سلولزی کندسوز شده

Figure 1- The mass loss of the treatments as a function of the time (60 s) for paperboard coated with cellulose nanofibers based-flame retardant

«مونوآمونیم فسفات + آلومین» و مخلوط چهارگانه مشاهده شد (شکل ۲).

از سوی دیگر، در مقواهای اصلاح شده با نانوکریستال‌های سلولزی، کاهش وزن چشمگیر و پنج برابری، تنها در نمونه‌های کندسوز شده با مخلوط دوگانه



شکل ۲- مقدار کاهش وزن تیمارهای تابع زمان (۶۰ ثانیه) برای مقواهای پوشش‌دهی‌شده با نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده  
**Figure 2- The mass loss of the treatments as a function of the time (60 s) for paperboard coated with cellulose nanocrystals based-flame retardant**

مقواهای مذکور به راحتی و حتی بدون وجود گرمای اضافی در مجاورت شعله و حرارت می‌سوزند. درحالی‌که بیشترین درصد شاخص اکسیژن محدود، ۳۸ درصد، به ترتیب به مقواهای اصلاح‌شده با مخلوط «مونوآمونیم فسفات + آلومین» و بعد تیمارهای حاوی مخلوط «مونوآمونیم فسفات + آلومین + سیلیکا + متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان»، ۳۷ درصد، اختصاص یافت (جدول ۱).

ب) اندازه‌گیری درصد شاخص اکسیژن محدود تیمارهای حاوی نانوالیاف سلولزی کندسوز شده حداقل غلظت مورد نیاز اکسیژن برای شروع سوختن و یا به عبارتی، درصد شاخص اکسیژن محدود برای تیمارهای کنترل، تیمار پوشش‌دهی‌شده با نانوالیاف اکسید شده با تمپو و حتی مقواهای اصلاح‌شده با نانوالیاف کندسوز شده با مخلوط دوگانه «سیلیکا + متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان»، مقدار بسیار کم و مشابه ۲۲ درصد را نشان داد؛ به این معنی که

جدول ۱- درصد شاخص اکسیژن محدود مقواهای اصلاح‌شده بر پایه نانوالیاف سلولزی و نمونه کنترل

**Table 1- Limited oxygen index percentage of modified paperboards based on cellulose nanofibers, and control sample**

Treatments	Limiting oxygen index (%)
A	22
B <sub>1</sub>	22
B <sub>2</sub>	38
B <sub>3</sub>	22
B <sub>4</sub>	37

نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده با مخلوط چهارگانه، ۳۲ درصد، بدون افزایش قابل‌توجه در سایر تیمارها اختصاص یافت (جدول ۲).

بیشترین مقدار شاخص اکسیژن محدود، ۴۵ درصد، ابتدا به مقواهای پوشش‌دهی‌شده با نانوکریستال‌های سلولزی و مخلوط دوگانه حاوی مونوآمونیم فسفات و آلومین و بعد به

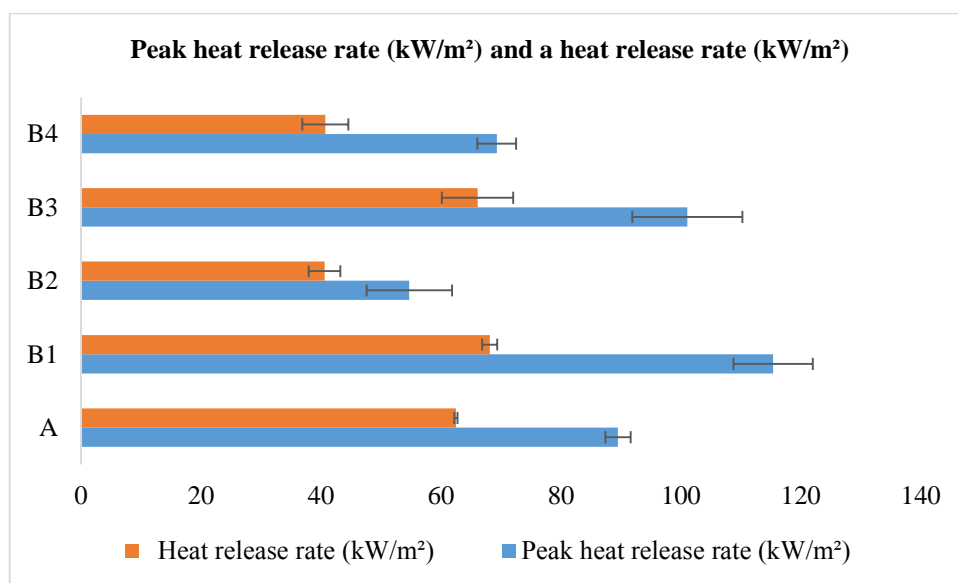
مشتق شده از آزمون گرماسنج کاهش وزن، حداکثر سرعت آزادسازی گرما و سرعت آزادسازی گرما، در مقایسه با نمونه شاهد و نمونه پوشش دهی شده با نانوالیاف سلولزی اکسید شده، به طور قابل توجهی بهبود یافت. نتایج حاصل از آزمون گرماسنج کاهش وزن، با یافته‌های حاصل از آزمون شاخص اکسیژن محدود هم‌پوشانی داشت. به عبارت دیگر، فاکتورهای حرارتی اساسی در مقواهای اصلاح شده با نانوالیاف سلولزی و مخلوط دوگانه حاوی مونوآمونیم فسفات و آلومین به بیش از ۵۰ درصد و در مقواهای اصلاح شده با مخلوط چهارگانه حاوی مونوآمونیم فسفات، آلومین، سیلیکا و متیل تری متوکسی سیلان، به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت (شکل ۳).

جدول ۲- درصد شاخص اکسیژن محدود مقواهای اصلاح شده بر پایه نانوکریستال‌های سلولز و نمونه کنترل

**Table 2- Limited oxygen index percentage of modified paperboards based on cellulose sample nanocrystals, and control**

Treatments	Limiting oxygen index (%)
A	22
B <sub>1</sub>	22
B <sub>2</sub>	45
B <sub>3</sub>	22
B <sub>4</sub>	32

ج) فاکتورهای حرارتی به دست آمده از آزمون گرماسنج کاهش وزن ویژگی‌های مقاومت حرارتی نمونه‌های اصلاح شده و



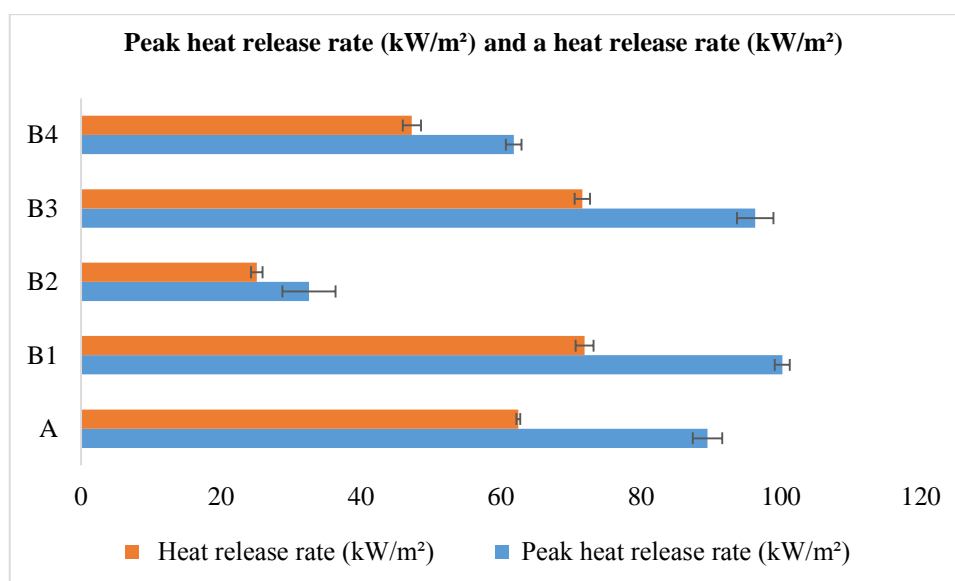
شکل ۳- حداکثر سرعت آزادسازی گرما و سرعت آزادسازی گرمای تیمارهای تابع زمان (۱۶۰ ثانیه) برای مقواهای اصلاح شده بر پایه نانوالیاف سلولز و نمونه کنترل

**Figure 3- Peak heat release rate (PHRR) and heat release rate (HRR) of the treatments as a function of time (160 s) for modified paperboards based on cellulose nanofibers and the control sample**

آلومین در مقایسه با نمونه‌های پوشش دهی شده با نانوکریستال‌های سلولزی و نمونه کنترل مشاهده شد (شکل ۴).

کاهش چشمگیر و بیش از سه برابری در فاکتورهای حرارتی اساسی نمونه‌های پوشش دهی شده با نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده با استفاده از مونوآمونیم فسفات و





شکل ۴- حداکثر سرعت آزادسازی گرما و سرعت آزادسازی گرمای تیمارهای تابع زمان (۱۶۰ ثانیه) برای مقواهای اصلاح شده بر پایه نانوکریستال‌های سلولز و نمونه کنترل

Figure 4- Peak heat release rate (PHRR) and heat release rate (HRR) of the treatments as a function of time (160 s) for modified paperboards based on cellulose nanocrystals and the control sample

## بحث

در اثر حرارت عمل کردند (Zhang *et al.*, 2017)  
(Tavakoli *et al.*, 2022; Sonnier *et al.*, 2018;

ب) مقایسه درصد شاخص اکسیژن محدود مقواهای پوشش‌دهی شده با نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده

مقواهای پوشش‌دهی شده با نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده با ترکیبات حاوی فسفات، درصد شاخص اکسیژن محدود قابل توجه و تقریباً مشابه هم نشان دادند. به عبارت دیگر، فسفر موجود در مونو- آمونیوم فسفات، به عنوان عامل پیش‌برنده تشکیل زغال در این کندسوزکننده گرماتورم، حتی با وجود غلظت کم این ماده، عمل کرده و سبب افزایش شدید بازده تشکیل زغال و پایداری حرارتی زغال در دمای زیاد و تشکیل یک لایه زغال متراکم و پیوسته در هنگام سوختن شد. همچنین، آلومین به عنوان یک فسفوپروتئین که مقدار زیادی آب در خود نگه می‌دارد، سبب افزایش هیدرولیز، آزادسازی آمینواسیدها، تسریع تجزیه نانوسلولز در اثر آب‌زدایی و زغالی شدن در اثر

الف) مقایسه مقدار کاهش وزن مقواهای پوشش‌دهی شده با نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده در مقواهای پوشش‌دهی شده با نانوالیاف سلولزی کندسوز شده که در مقایسه با نانوکریستال‌های سلولزی علاوه بر ساختار کریستالی دارای ساختار آمورف نیز هستند، به دلیل پیوند بین گروه‌های حاوی سیلیکا و بنیان‌های الیگوفسفات (به عنوان دو عنصر مهم شناخته شده در کندسوزی) با گروه‌های عاملی آنها، لایه زغالی محافظ در هنگام سوختن تشکیل شد. همچنین، انتشار گازهای غیرقابل اشتعال در هنگام سوختن، به طور قابل توجهی سبب تأخیر دی‌پلمریزه شدن گرماگیر واحدهای پیرانوزی در ساختار نانوالیاف سلولزی شد. در صورتی که در مقواهای پوشش‌دهی شده با نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده، گروه‌های فسفات به عنوان عوامل غالب برای ایجاد بازدارندگی حرارتی عمل کردند. به بیان دیگر، نانوالیاف سلولزی به دلیل وجود بخش‌های آمورف علاوه بر ساختار کریستالی، به عنوان بستری مناسب‌تر در مقایسه با نانوکریستال‌های سلولزی، برای حفظ جرم مواد اصلاح شده

Grześkowiak, 2017) حرارتی اساسی، کافی نبوده است (Tavakoli *et al.*, 2022; Sonnier *et al.*, 2018).

#### سیاسگزاری

حمایت مالی این پژوهش، بوسیله صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (طرح پژوهشی شماره: ۹۸۰۲۴۷۱۶) انجام شده است، بنابراین از مسئولان محترم این صندوق قدردانی می‌گردد.

#### منابع مورد استفاده

- Alongi, J., Bosco, F., Carosio, F., Di Blasio, A. and Malucelli, G., 2014. A new era for flame retardant materials. *Mater. Today*, 17: 152-153.
- Costes, L., Laoutid, F., Brohez, S. and Dubois, P., 2017. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 117: 1-25.
- Freire, C.S.R., Fernandes, S.C.M., Silvestre, A.J.D. and Neto, C.P., 2013. Novel cellulose-based composites based on nanofibrillated plant and bacterial cellulose: recent advances at the University of Aveiro – a review. *Holzforchung*, 67 (6): 603-612.
- Grześkowiak, W., 2017. Effectiveness of New wood Fire retardants Using a Cone Calorimeter. *Journal of Fire Sciences*, 35: 565-576.
- Hamada, H., Beckvermit, J. and Bousfield, W.D., 2010. Nanofibrillated cellulose with fine clay as a coating agent to improve print quality. *PaperCon 2010 Conference*, 201: 11.
- Helanto, K., Matikainen, L., Talja, R. and Rojas, O.J., 2019. Bio-Based Polymers for Sustainable Packaging and Biobarriers: A Critical Review. *Bioresources*, 14 (2): 4902-4951.
- Ioelovich, M., 2008. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *BioResources*, 3 (4): 1403-1418.
- Kargarzadeh, H., Ioelovich, M., Ahmad, I., Thomas, S. and Dufresne, A., 2017. *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co Weinheim Germany, 49p.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P. and Bohn, A., 2005. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, 44 (22): 3358-3393.
- Kumar Rastogi, V. and Samyn, P., 2015. Bio-Based Coatings for Paper Applications. *Coatings*, 5 (4): 887-930.

دی‌پلیمریزه شدن آن شد. اثر هم‌افزایی بین مونوآمونیم فسفات و آلومین نیز منجر به توانایی بهتر آن برای تقویت تشکیل زغال شد، در صورتی که غلظت سیلیکا در مخلوط حاوی سیلیکا + متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان به اندازه کافی برای القای ویژگی کندسوزی کافی نبود (Alongi *et al.*, 2014; Tavakoli *et al.*, 2022; Sonnier *et al.*, 2018).

ج) مقایسه فاکتورهای حرارتی به دست آمده از آزمون گرما-سنج کاهش وزن در مقواهای پوشش‌دهی شده با نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده

در هر دو نمونه نانوالیاف سلولزی و نانوکریستال‌های سلولزی کندسوز شده، مونوآمونیم فسفات موجود در فرمول پوشش‌دهی، به‌طور تقریباً مشابه، از طریق تقویت تشکیل یک لایه زغال فشرده در دمای زیاد، سبب تأخیر تخریب مواد پلیمری شد. این لایه زغال با ایجاد یک مانع حرارتی از تخریب بیشتر جلوگیری کرده و با کاهش حداکثر سرعت آزادسازی گرما به‌عنوان تابعی از دمای آزادسازی گرما، سبب کاهش فرآورده‌های گازی سوختنی آزاد شده در طول فرایند تخریب حرارتی شد. لایه زغال متراکم و پیوسته تشکیل شده، از مواد زیرین که تاحدی کربنی شده‌اند، محافظت کرده و با ایجاد رفتار خود-اطفائی از انتشار حرارت و شعله در هنگام سوختن جلوگیری کرد. همان‌طور که در شکل ۳ و ۴ مشخص است، واکنش زغال‌سازی با حداکثر سرعت آزادسازی گرما به‌عنوان تابعی از دمای آزادسازی گرمای کمتر، توأم بود. به‌عبارت‌دیگر، با افزایش بازده تشکیل زغال، حداکثر سرعت آزادسازی گرما به‌عنوان تابعی از دمای آزادسازی گرما، کاهش یافت. مونوآمونیم فسفات، به‌عنوان کندسوزکننده فسفر-پایه و منبع اسیدی در مخلوط حاوی دو و چهار نوع پوشش‌دهنده، با گروه‌های هیدروکسیل موجود در زنجیره نانوالیاف و نانوکریستال‌های سلولزی واکنش داده و منجر به آب‌زدایی و زغالی‌شدن سلولز شد. این در حالی است که غلظت سیلیکا در پوشش‌دهنده حاوی «سیلیکا + متیل‌تری-متوکسی‌سیلان» به اندازه کافی برای کاهش میزان سوختن ناشی از کاهش فاکتورهای

- modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. *Carbohydr Polym*, 111: 442–8.
- Sonnier, R., Taguet, A., Ferry, L. and Lopez-Cuesta, J.-M., 2018. *Towards Bio-based Flame Retardant Polymers*. Springer.
- Syverud, K. and Stenius, P., 2009. Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose*, 16 (1): 75–85.
- Tavakoli, M., Ghasemian, A., Dehghani-Firouzabadi, M.R. and Mazela, B., 2022. Cellulose and Its Nano-Derivatives as a Water-Repellent and Fire-Resistant Surface: A Review. *Materials*, 15 (1): 82.
- Vartiainen, J., Shen, Y., Kaljunen, T., Malm, T., Vahani, M., Putkonen, M. and Harlin, A., 2016. Bio-based multilayer barrier films by extrusion, dispersion coating and atomic layer deposition. *J. Appl. Polym. Sci*, 133 (2).
- 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*, 27:7009–7022.
- Yang, S., Tang, Y., Wang, J., Kong, F. and Zhang, J., 2014. Surface treatment of cellulosic paper with starch-based composites reinforced with nanocrystalline cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res*, 53 (36): 13980–13988.
- Yook, S., Park, H., Park, H., Lee, S.Y., Kwon, J. and Youn, H. J., 2020. Barrier coatings with various types of cellulose nanofibrils and their barrier properties. *Cellulose*, 27: 4509–4523.
- Zhang, D., Williams, B.L., Shrestha, S.B., Nasir, Z., Becher, E.M., Lofink, B.J., Santos, V.H., Patel, H., Peng, X. and Sun, L., 2017. Flame retardant and hydrophobic coatings on cotton fabrics via sol-gel and self-assembly techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505: 892–899.
- 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): 100–125.
- Mariano, M., El Kissi, N. and Dufresne, A., 2014. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 52 (12): 791–806.
- Mazela, B., Batista, A. and Grzeskowiak, W., 2020. Expandable Graphite as a Fire Retardant for Cellulosic Materials—A Review. *Forests*, 11 (7): 755.
- Mngomezulu, M.E., John, M.J., Jacobs, V. and Luyt, A.S., 2014. Review on flammability of biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 111: 149–182.
- Osong, S.H., Norgren, S., Engstrand, P., Lundberg, M. and Hansen, P., 2014. Crill: a novel technique to characterize nano-ligno-cellulose. *Nord. Pulp Pap. Res. J*, 29 (2): 190–194.
- Price, D., Anthony, G. and Carty, P., 2001. Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation. In: *Fire Retardant Materials*. Elsevier, 30p.
- Rezayati Charani, P., Dehghani-Firouzabadi, M.R., Afra, E., Blademo, A., Naderi, A. and Lindstrom, T., 2013. Production of microfibrillated cellulose from unbleached kraft pulp of Kenaf and Scotch Pine and its effect on the properties of hardwood kraft: microfibrillated cellulose paper. *Cellulose*, 20 (5): 2559–2267.
- Silva, TCF., Habibi, Y., Colodette, J.L., Elder, T. and Lucia, L.A., 2012. A fundamental investigation of the microarchitecture and mechanical properties of tempo-oxidized microfibrillated cellulose (NFC)-based aerogels. *Cellulose*, 19 (6): 1945–1956.
- Song, Z., Xiao, H. and Zhao, Y., 2014. Hydrophobic-