

بررسی اثر عوامل مختلف شیمیایی بر قابلیت کندسوزی کاغذ و محصولات لیگنوسلولزی

مهرنوش توکلی^{۱*}، علی قاسمیان^۲

تاریخ دریافت مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۷

تاریخ پذیرش مقاله: آذرماه ۱۳۹۷

چکیده

کاغذ و محصولات کاغذی از پلیمرهای آلی طبیعی شامل: سلولز، همی سلولز و در مواردی لیگنین، همراه با مواد شیمیایی مختلف آلی و معدنی به عنوان مواد افزودنی تشکیل می‌شود. به همین دلیل، کاغذ و محصولات مختلف حاصل از آن به سادگی در مجاورت شعله و گاهی حتی بدون وجود شعله آتش می‌سوزند و تنها مواد معدنی آن به صورت خاکستر به جا می‌مانند. بنابراین ایجاد خاصیت مقاومت در برابر آتش یا به عبارت دیگر، کندسوزسازی آن در موارد و کاربردهای ویژه، بسیار ضرورت دارد. کار کندسوزکننده‌های آتش، ممانعت یا متوقف کردن فرآیند احتراق به صورت فیزیکی و شیمیایی است. کندسوزکننده‌های آتش چرخه احتراق را متوقف کرده و باعث خاموش کردن شعله و کاهش نرخ سوختن به روش‌های مختلف می‌شوند. از مواد شیمیایی مختلفی به عنوان مواد کندسوزکننده استفاده می‌شود که عمدتاً شامل مواد شیمیایی معدنی می‌باشد. کندسوزکننده‌های اسیدی برای استفاده در محصولات لیگنوسلولزی بسیار متداول هستند. ترکیباتی مانند فسفات‌های معدنی، سیلیکات‌های مختلف معدنی، نمک‌های معدنی فاقد هالوژن‌ها و همچنین گازهای بی‌اثر به عنوان مهم‌ترین مواد کندسوزکننده متداول محصولات لیگنوسلولزی می‌باشند. نانو مواد نیز به عنوان کندسوزکننده‌های دوست‌دار محیط زیست به کار می‌روند. مقاله مروری حاضر، به بررسی نقش و چگونگی عملکرد مواد کندسوزکننده و نحوه عملکرد آن‌ها می‌پردازد.

۱- مقدمه

مواد لیگنوسلولزی که عمدتاً شامل سلولز، همی سلولز و لیگنین^۱ است، بزرگ‌ترین منبع تجدیدپذیر و زیست‌تخریب‌پذیر روی زمین هستند [۱]. امروزه ضرورت استفاده از فرآورده‌های کاغذی در زندگی بشر احساس می‌شود که می‌توان از مصارف کاربردی آن به تولید کاغذهای بهداشتی و مقوای بسته‌بندی اشاره کرد. کاربرد این مواد در سال‌های اخیر در موادی مانند کاغذ، نوار، بسته‌بندی، پوشش‌دهی، دستمال کاغذی و مواد کامپوزیتی افزایش یافته است [۲، ۳، ۴]. استفاده مؤثر از مواد

واژه‌های کلیدی

محصولات لیگنوسلولزی^۳، مواد کندسوزکننده، اشتعال‌پذیری

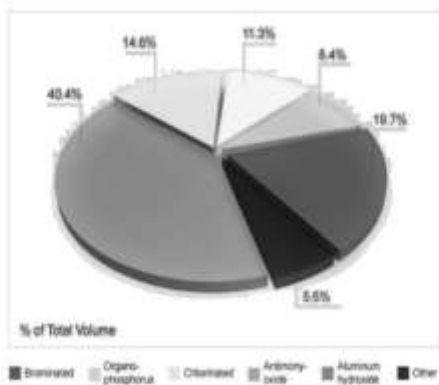
۱- دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

(× نویسنده مسئول: Tavakolimehrnoosh@yahoo.com)

۲- دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان (Ali.ghasemian1960@yahoo.com).

3- Lignocellulosic Product

4- Lignin



شکل ۱- مقدار مصرف جهانی انواع مواد کندسوزکننده آتش (۲۰۱۱) [۹]

نانوکندسوزکننده‌ها نیز اخیراً به‌عنوان ترکیبات دوست‌دار محیط زیست به‌کار می‌روند. با توجه به گرایش کلی به استفاده از مواد شیمیایی زیستی و تحقیقات انجام شده برای یافتن مواد کندسوزکننده پایدار، لیگنین نیز به‌عنوان منبع کربن و یا عامل تشکیل زغال، شناخته شده است.

۲- احتراق پلیمرها

۱-۲- فرآیند احتراق

شکل (۲) خلاصه‌ای از فرآیند احتراق و پدیده به‌وجود آمده در طول احتراق پلیمرها را نشان می‌دهد. فرآیند احتراق به چهار مرحله اصلی تقسیم می‌شود: ۱- گرمایش، ۲- تجزیه، ۳- شعله‌ور شدن ۴- گسترش و پخش شدن شعله. در واقع زمانی که منبع گرمایی وجود دارد، مواد نرم شده و یا حتی در مورد مواد گرمانرم، ذوب می‌شوند. سپس وقتی انرژی داده شده به مواد بیشتر از مقدار مورد نیاز برای تخریب و تجزیه محصولات باشد، سوخت نشان داده شده در شکل در فاز گازی و از محل تخریب پلیمر، آزاد می‌شود. گازهای قابل اشتعال با اکسیژن هوا مخلوط شده و زمانی که سیستم به غلظت بحرانی برسد، شعله‌ور شدن رخ می‌دهد. بخشی از انرژی اشتعال به مواد باز می‌گردد، بنابراین فرآیند احتراق بدون وجود انرژی خارجی ادامه می‌یابد تا زمانی که محصولات تخریب پلیمر تکامل یابد و مقدار کافی اکسیژن باقی بماند، شعله‌ور شدن

لیگنوسلولزی نه تنها وابستگی به منابع فسیلی را کاهش می‌دهد بلکه حفاظت از محیط زیست را بهبود می‌بخشد. با این حال با توجه به اشتعال‌پذیری ذاتی مواد لیگنوسلولزی، به راحتی آتش می‌گیرند و فاجعه به بار می‌آورند [۵]. بر این اساس اصلاح و تغییر ویژگی کندسوزکنندگی آنها برای محصولات مقاوم در برابر آتش قابل توجه و مهم است.

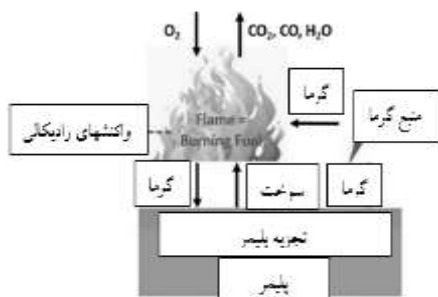
کاغذها و بسته‌بندی‌های شامل مواد کندسوز شده قابل استفاده در حمل‌ونقل‌های هوایی، مواد الکترونیکی و مخصوصاً اوراق بهادار می‌باشند که ویژگی بازاریابی نسبت به حرارت در آنها بسیار مهم است. جعبه‌های چوبی و کاغذی که برای بسته‌بندی مهمات استفاده می‌شوند، در حضور منبع گرمای خارجی به‌سادگی شعله‌ور شده و عامل اصلی گسترش آتش‌سوزی هستند. بنابراین اقدام پیشگیرانه برای کاهش خطر آتش‌سوزی و محدود کردن زیان‌های وارده، شامل تغییر و اصلاح مواد به‌کار رفته در بسته‌بندی می‌شود. بازار تقاضا برای کندسوزکننده‌ها به‌سرعت در حال افزایش است، زیرا تقاضا برای محصولات قابل اشتعال در اقتصاد نوظهور امروزی افزایش یافته و قوانین و مقررات مربوط به ایمنی آتش، سخت‌گیرانه‌تر شده است.

پیش‌بینی‌های بازار نشان می‌دهد که بازار جهانی برای کندسوزکننده‌ها تا سال ۲۰۱۸ حدود ۶ میلیارد دلار خواهد بود. به‌طورکلی، سالانه حدود ۲/۲۱ میلیون تن کندسوزکننده در محصولات پلاستیکی، دستگاه‌های الکترونیکی، مواد ساختمانی و منسوجات استفاده می‌شود. برای مواد لیگنوسلولزی با ویژگی کندسوزکنندگی، ضروری است که از کندسوزکننده‌های مختلف استفاده شود. به‌طورکلی کندسوزکننده‌های اسیدی برای مواد لیگنوسلولزی به‌طور گسترده استفاده می‌شود [۶،۷].

در تحقیق حاضر بسیاری از مواد کندسوزکننده آتش گزارش شده است. افزودنی‌های کندسوزکننده آتش شامل گروه وسیعی از ترکیبات شیمیایی است که عمدتاً ترکیبات آلی و غیرآلی بر پایه هالوژن‌ها، نیتروژن، بور، فسفر، سولفور و فلزات (عمدتاً آلومینیوم و منیزیم) است (شکل ۱) [۸].

خودکار وجود دارد که می‌تواند به محیط اطراف گسترش یابد. شعله و حرارت توسط واکنش‌های گرمازا بین رادیکال‌های تشکیل شده از تجزیه گرمایی و اکسیژن، شکل می‌گیرد.

واکنش‌پذیر مخصوصاً در پلی‌الفین‌ها می‌شود. اکسیداسیون باعث پیوند عرضی توسط واکنش‌های نوترکیبی رادیکال‌های ماکرومولکولی می‌شود.



۲-۲- واکنش‌های موجود بر اثر حرارت

پس از تجزیه حرارتی، بسیاری از پدیده‌ها در فاز فشرده شده (کندانس^۱) رخ می‌دهد: ذوب شدن، هیدرولیز^۲، پیوند عرضی، تشکیل زغال، انتشار محصولات فرار و انباشتگی سطحی مواد.

شکل ۲- فرآیند احتراق واکنش‌های موجود بر اثر حرارت

دو نوع مکانیسم تخریب گرمایی ماکرومولکول‌ها^۳ اتفاق می‌افتد [۱۰]:

۳- فرآیند کندسوزسازی کاغذ و انواع مواد

کندسوزکننده

۳-۱- مفهوم کندسوزسازی

کار کندسوزکننده‌های آتش، ممانعت یا متوقف کردن فرآیند احتراق به صورت فیزیکی (خنک کردن، رقیق‌سازی سوخت، شکل‌گیری یک لایه محافظ) و شیمیایی (واکنش در فاز جامد و یا فاز گازی) است. شکل (۳) تصویری از خودپایداری چرخه احتراق پلیمر را نشان می‌دهد. کندسوزکننده‌های آتش این چرخه را متوقف کرده و باعث خاموش کردن شعله و کاهش نرخ سوختن به روش‌های زیر می‌شوند [۱۱]:

(a) از طریق تغییر و اصلاح فرآیند پیرولیز، مقدار مواد فرار اشتعال‌پذیر را کاهش می‌دهد. باعث افزایش شکل‌گیری گازهایی با اشتعال‌پذیری کم شده و به‌عنوان مانعی بین پلیمر و شعله عمل می‌کند. خنک کردن فاز کندانس نیز توسط تجزیه گرماگیر مواد کندسوز شده اتفاق می‌افتد.

(b) توسط جدا کردن شعله و حرارت از اکسیژن هوا

(c) از طریق استفاده از ترکیبات بازدارنده شعله و یا

عوامل رقیق‌ساز.

(۱) تجزیه گرمایی اکسیده نشده شامل تقسیم زنجیره‌ای هترولیتیک^۴ یا همولیتیک^۵ که پیرولیز^۶ نیز نامیده می‌شود تحت شرایط دمایی اتفاق می‌افتد، تقسیم زنجیره‌ای به دو روش انجام می‌شود:

- توسط شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد، به دلیل اینکه رادیکال‌ها در شرایط اکسیده شده و اکسیده نشده، شروع به واکنش زنجیره‌ای می‌کنند، واکنش در این مرحله متوقف نمی‌شود.

- توسط انتقال اتم‌های هیدروژن و شکل‌گیری دو مولکول ثابت و پایدار

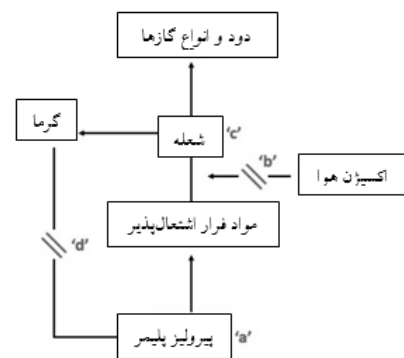
(۲) تجزیه گرمایی اکسیده شده که در آن پلیمر و محصولات حاصل از تجزیه با اکسیژن موجود در هوا واکنش می‌دهند. در این مکانیسم محصولات متنوعی چون کربوکسیلیک^۷ اسیدها، الکل‌ها، کتون‌ها، آلدهیدها و ... تولید می‌شوند. این مکانیسم تجزیه منجر به آزادسازی انواع رادیکال‌های بسیار

- 1- Condensed Phase
- 2- Hydrolysis
- 3- Macromolecules
- 4- Heterolytic
- 5- Homolytic
- 6- Pyrolysis
- 7- Carboxylic Acids

و لاستیک‌ها استفاده می‌شود. جدول (۱) به‌طور خلاصه نحوه عملکرد و مکانیسم مواد کندسوزکننده را با توجه به اهداف مورد استفاده نشان می‌دهد. ممکن است کندسوزکننده‌های آتش (مانند هیدروکسید آلومینیوم و هیدروکسید منیزیم) عملکرد فیزیکی داشته باشند، اما کندسوزکننده‌ها به‌ندرت عملکرد شیمیایی دارند. مکانیسم شیمیایی اغلب همراه با یک یا چند مکانیسم فیزیکی که معمولاً تجزیه گرماگیر و یا رقیق‌سازی سوخت می‌باشد، همراه است. تشکیل زغال، مکانیسم متداول در فاز کندانس است. با توجه به اثربخشی هالیدهای هیدروژن، به‌نظر می‌رسد که هیدروژن برمید اثر کندسوزکنندگی بیشتری نسبت به هیدروژن کلرید دارد. هیدروژن برمید^۲ در دامنه دمایی محدود و غلظت بیشتر به‌کار می‌رود و هیدروژن کلرید در دامنه دمایی گسترده‌تر و غلظت کمتر به‌کار می‌رود.

علاوه بر این مقادیر بیشتری از ترکیبات کلردار نسبت به ترکیبات حاوی برم برای دستیابی به اثر کندسوزکنندگی مشابه، مورد نیاز است. به دلیل کارایی زیاد آن‌ها، نرخ‌های بارگذاری در پلیمرهای دارای کندسوزکننده‌های اسیدی هالوژن‌دار نسبتاً کم است. به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی تمایل به استفاده از مواد فاقد هالوژن به جای استفاده از این سیستم‌هاست. پرکننده‌های معدنی مانند هیدروکسید آلومینیوم یا هیدروکسید منیزیم به‌طور گسترده به‌عنوان افزودنی‌های کندسوزکننده در پلیمرها استفاده می‌شوند [۱۲].

هیدروتالسیت^۳، بوئمیت^۴ و سولفات کلسیم آب‌زدایی‌شده (سنگ گچ) نیز استفاده می‌شوند. برای دستیابی به ویژگی‌های کندسوزکنندگی خوب، بارگذاری زیاد مورد نیاز است. هرچند بارگذاری زیاد باعث تغییرات شدید ویژگی‌های مکانیکی مواد می‌شود.



شکل ۳- نحوه عملکرد کندسوزکننده‌های آتش (a') تا (d') در چرخه احتراق

(d') توسط کاهش گرمای برگشتی به پلیمر برای جلوگیری از پیرولیز مجدد که توسط تولید یک مانع محافظ مانند لایه سرامیکی، تشکیل زغال و یا پوشش‌دهنده متورم، زمانی که پلیمر در معرض آتش و شعله قرار می‌گیرد، صورت می‌گیرد.

۳-۲- مکانیسم عملکرد مواد کندسوزکننده

کندسوزکننده‌های آتش بر اساس نحوه عملکردشان به دو دسته طبقه‌بندی می‌شوند:

- **مواد کندسوزکننده واکنش‌پذیر:** این مواد در سنتز پلیمر (به‌عنوان مونومر) یا در فرآیندهای پس از واکنش به‌کار می‌روند.
- **مواد کندسوزکننده افزودنی:** این مواد معمولاً در فرآیند تغییر شکل پلیمر به‌کار می‌روند.

۳-۳- انواع مواد کندسوزکننده

تری هیدروکسید آلومینیوم^۱ یکی از پرفروش‌ترین کندسوزکننده‌ها در سال‌های اخیر است. تری هیدروکسید آلومینیوم در صنعت داروسازی به‌عنوان یک ماده شیمیایی واسطه، یک پرکننده در پلاستیک، لاستیک، مواد آرایشی و بهداشتی و کاغذ و به‌عنوان ماده افزودنی شیشه‌ای در سرامیک استفاده می‌شود.

علاوه بر این تری هیدروکسید آلومینیوم به‌عنوان یک انتشاردهنده فاقد دود، با سمیت کم و کندسوزکننده فاقد هالوژن برای پلاستیک‌ها، رنگ‌ها، چسب‌ها، عوامل درزگیری

2- Hydrogen Bromide
3- Hydrotalcite
4- Boehmite

1- Aluminum Terihydroxide

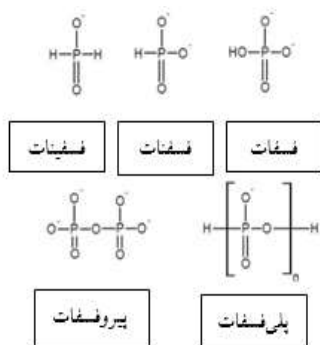
جدول ۱- انواع افزودنی‌های کندسوزکننده و نحوه

عملکرد آنها		نوع کندسوزکننده	مکانیسم	نحوه عملکرد
فاز گازی				
ترکیبات هالوژنه و فسفردار، تری‌اکسید آنتیموان	ممانعت رادیکالی			خاموش کردن شعله
ترکیبات دی‌اکسید کربن، آب (پرکننده‌های معدنی) یا آمونیاک (ملازمین)	رقیق‌سازی گازهای قابل احتراق			کاهش دمای شعله و حرارت، خنک کردن شعله
فاز کندانس				
هیدروکسیدهای فلزی	تجزیه گرماگیر			خنک کردن پلیمر
پرکننده‌های بی‌اثر (تالک)	رقیق‌سازی پلیمر			کاهش مقدار سوخت
سیستم‌های محافظ شیشه‌ای	ایجاد مانع فیزیکی، گرمایی و محافظ			کاهش تبادل گرما و مقدار سوخت با پلیمر

رقیق‌سازی سوخت شده و بنابراین غلظت گازهای قابل اشتعال را کم می‌کند.

• آنها یک لایه محافظ در سطح تجزیه پلیمر به وجود آورده بنابراین مواد را از گرمای داخلی محافظت می‌کند، همچنین این لایه به‌عنوان مانعی برای جلوگیری از انتشار گاز و گرما از مواد به سوخت عمل می‌کند.

کندسوزکننده‌های آتش فسفردار به‌طور گسترده به عنوان جایگزینی برای کندسوزکننده‌های هالوژن‌دار استفاده می‌شود [۱۴]. ترکیبات فسفردار شامل پلی‌فسفات آمونیوم، فسفر قرمز و فسفینات، فسفات، استر فسفات (پروفسفات^۳ و پلی‌فسفات) (شکل ۴) می‌باشد. مقدار فسفر در کندسوزکننده‌های فسفردار از درصدهای کم تا ۱۰۰٪ (فسفر قرمز) متغیر است.



شکل ۴- ساختارهای مختلف کندسوزکننده‌های آلی فسفردار به دلیل اینکه ترکیبات فسفردار معمولاً با محصولات نهایی پیوند شیمیایی برقرار نمی‌کنند، لذا اثرات زیست‌محیطی دارند. ترکیب افزودنی‌های فسفردار با محصولات نیتروژن‌دار مانند ملازمین سیانورات، ملازمین فسفات و ملازمین پلی‌فسفات عملکرد خوبی دارند [۱۵]. مواد بر پایه هالوژن‌ها، هیدروکسیدها و فسفرها نشان‌دهنده بخش اصلی افزودنی‌های کندسوزکننده مورد استفاده در پلیمرهای کندسوز شده می‌باشند. مواد بر پایه سیلیکون نیز

برای غلبه بر این مشکل چندین راه‌حل وجود دارد، سطح پرکننده‌های معدنی برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی تیمار شود. راه‌حل دیگر استفاده از عوامل کمک فرآیندی برای تغییر ویژگی‌های مکانیکی مواد است. و در نهایت ترکیب پرکننده‌های معدنی با کندسوزکننده‌های متداول است. پرکننده‌های معدنی ۳ اثر کندسوزکنندگی متفاوت دارند که به تنهایی و یا در ترکیب با مواد دیگر به وجود می‌آید [۱۳]:

- آنها گرما را جذب کرده و تجزیه گرماگیر دارند، این پدیده اثر خنک‌کنندگی دارد و باعث کاهش دمای اطراف پلیمر می‌شود.
- پرکننده‌های معدنی به‌طور کلی باعث آزادسازی گازهای بی‌اثر در طول فرآیند احتراق می‌شود. این گازها مانند آب و دی‌اکسیدکربن موجب

- 1- Phosphinate
- 2- Phosphonate
- 3- Pyrophosphate
- 4- Melamine Cyanurate

ویژگی‌های کندسوزکننده‌ها هستند [۱۶].
 شکل‌های زیادی از ترکیبات سیلیکونی به‌عنوان کندسوزکننده مواد پلیمری به‌کار می‌روند: سیلیکون‌ها و سیلان‌ها، سیلیکا و سیلیکات‌ها. بعضی از این افزودنی‌ها دوست‌دار محیط زیست هستند و در محصولات صنعتی مانند پوشش‌دهنده‌های محافظ به‌کار می‌روند [۱۷].
 محصولات حاوی بور نیز به‌عنوان کندسوزکننده به‌کار می‌روند [۱۸]. در سال ۱۹۸۰ موادی مانند بورات روی، ملامین بورات و یا بور و فسفات کندسوزکننده‌های متداول پلیمرها بودند. آن‌ها به‌عنوان کندسوزکننده و عامل مهارکننده دود استفاده می‌شدند. از نانوکامپوزیت‌ها نیز به‌عنوان کندسوزکننده استفاده می‌شود [۱۹]. نانوذرات در شبکه پلیمری رفتار کندسوزکنندگی نشان داده و باعث کاهش گسترش گرما و حرارت شده و میزان احتراق را کاهش می‌دهد. مکانیسم مربوطه به‌صورت تشکیل یک لایه عایق ناشی از انباشتن نانوذرات است. در گذشته ترکیبات هالوژنه و پارافین کلرینه شده برای بهبود اشتعال‌پذیری کاغذ به‌کار می‌رفت [۲۰]. در حقیقت هالوژن‌دار کردن نه تنها باعث مشکلات زیست محیطی می‌شود بلکه در بیشتر مواقع اثرات نامطلوبی بر روی مواد سلولزی دارد. در بین کندسوزکننده‌های مناسب برای کاغذهای کندسوز، مواد غیرآلی به صورت گسترده به‌کار می‌روند [۲۱].

ویژگی‌های کندسوزکنندگی بهبود می‌یابد [۲۳]. در تحقیق دیگری، برخی محققین رسوب پلی‌فسفات آمونیوم را روی الیاف خمیر برای بهبود ویژگی کندسوزکنندگی کاغذ، به‌کار بردند. تحقیقات آن‌ها نشان داد که اسید فسفریک تولید شده توسط پلی‌فسفات آمونیوم در دمای بالا می‌تواند باعث افزایش آب‌زدایی و کربن‌سازی کاغذ شود، بنابراین گستردگی بیشتر شعله آتش را متوقف می‌کند، علاوه بر این، پلی‌فسفریک اسید تولید شده یا پلی‌متافسفات خاصیت ممانعتی ایجاد می‌کند. از سوی دیگر، پلی‌فسفات آمونیوم در بیشتر حلال‌ها نامحلول است، ذرات کندسوزکننده جامد به سختی به الیاف کاغذ نفوذ می‌کند و پراکندگی پلی‌فسفات آمونیوم اثر منفی روی الیاف کاغذی دارد [۲۴]. نمک‌های گوانیدین^۱ به‌عنوان کندسوزکننده‌های آتش فاقد هالوژن شناخته می‌شوند، کاربرد آن در بسیاری از سیستم‌های پلیمری زیست توده‌های از جمله پنبه، چوب، الیاف طبیعی و غیره گزارش شده است [۲۵]. به همراه گازهای خنثی و بی‌اثر (حاصل از نیتروژن) و منابع اسیدی، نمک‌های گوانیدین هم در فاز گازی و هم در فاز فشرده، رفتار مقاوم در برابر شعله نشان می‌دهند. با این وجود، تفاوت بین کارایی کندسوزکننده‌های حاوی نمک‌های گوانیدین همچنان مبهم است [۲۶].

به‌طورکلی کندسوزکننده‌های اسیدی برای مواد لیگنوسلولزی به‌طور گسترده استفاده می‌شود. از مزایای مکانیسم کاتالیزوری^۲ اسیدهای آزاد شده، این است که کندسوزکننده‌های اسیدی باعث افزایش کربونیزاسیون^۳ مواد لیگنوسلولزی می‌شود. شکل‌گیری لایه زغال باعث جداسازی مؤثر گرما، اکسیژن و مواد فرار اشتعال‌پذیر و خاموش شدن خودبه‌خودی مواد آتش‌زا برای محافظت لایه داخلی مواد لیگنوسلولزی می‌شود. یک عیب آشکار کندسوزکننده‌های اسیدی، اثر تخریبی کاتالیزوری اسیدی آن‌هاست. اسیدهای تولید شده از کندسوزکننده‌های اسیدی

تحت عنوان خانواده جدیدی از کندسوزکننده‌ها هستند [۱۶].
 شکل‌های زیادی از ترکیبات سیلیکونی به‌عنوان کندسوزکننده مواد پلیمری به‌کار می‌روند: سیلیکون‌ها و سیلان‌ها، سیلیکا و سیلیکات‌ها. بعضی از این افزودنی‌ها دوست‌دار محیط زیست هستند و در محصولات صنعتی مانند پوشش‌دهنده‌های محافظ به‌کار می‌روند [۱۷].
 محصولات حاوی بور نیز به‌عنوان کندسوزکننده به‌کار می‌روند [۱۸]. در سال ۱۹۸۰ موادی مانند بورات روی، ملامین بورات و یا بور و فسفات کندسوزکننده‌های متداول پلیمرها بودند. آن‌ها به‌عنوان کندسوزکننده و عامل مهارکننده دود استفاده می‌شدند. از نانوکامپوزیت‌ها نیز به‌عنوان کندسوزکننده استفاده می‌شود [۱۹]. نانوذرات در شبکه پلیمری رفتار کندسوزکنندگی نشان داده و باعث کاهش گسترش گرما و حرارت شده و میزان احتراق را کاهش می‌دهد. مکانیسم مربوطه به‌صورت تشکیل یک لایه عایق ناشی از انباشتن نانوذرات است. در گذشته ترکیبات هالوژنه و پارافین کلرینه شده برای بهبود اشتعال‌پذیری کاغذ به‌کار می‌رفت [۲۰]. در حقیقت هالوژن‌دار کردن نه تنها باعث مشکلات زیست محیطی می‌شود بلکه در بیشتر مواقع اثرات نامطلوبی بر روی مواد سلولزی دارد. در بین کندسوزکننده‌های مناسب برای کاغذهای کندسوز، مواد غیرآلی به صورت گسترده به‌کار می‌روند [۲۱].
 کندسوزکننده‌های آتش غیرآلی در فاز جامد همراه با خنک کردن مواد توسط فرآیند تجزیه گرماگیر به‌کار می‌رود. یک لایه محافظ شیشه‌ای می‌تواند بر روی سطح کاغذ قرار گیرد که باعث خروج اکسیژن و متوقف کردن اشتعال شود. سیلیکات سدیم و بورات سدیم برای مقاومت در برابر آتش در کاغذ به‌کار گرفته شدند [۲۲] و نتایج نشان داد که هر دو کندسوزکننده، مقدار مواد فرار را در طول تجزیه کاغذ کاهش داده و کاهش وزن را به علت تشکیل زغال، افزایش می‌دهد. نمک‌های آمونیوم نیز به‌طور گسترده در کاغذهای کندسوزکننده آتش به‌کار می‌رود. کاغذ با فسفات آمونیوم و محلول سولفات آمونیوم آغشته می‌شود و هر چه مقدار کندسوزکننده‌های آتش افزایش یابد،

- 1- Guanidine Salt
- 2- Catalytic Mechanism
- 3- Carbonization

در دماهای مختلف، اثرات متفاوتی روی مواد لیگنوسلولزی دارند. در دماهای کمتر (۲۶۰ تا ۳۴۵ درجه سانتی‌گراد) اثر تخریب کاتالیزوری غالب است که باعث تجزیه سریع‌تر مواد و آزادسازی بیشتر مواد فرار اشتعال‌پذیر می‌شود. واضح است که اثر تخریب کاتالیزوری برای ثبات حرارتی کندسوزکننده‌ها مضر است. در دماهای بیشتر (بیشتر از ۳۴۵ درجه سانتی‌گراد) اثر زغال کاتالیزوری^۱ غالب است که باعث بهبود کندسوزکنندگی می‌شود. تحقیقات پیشین متعددی در مورد ویژگی‌های ذاتی کندسوزکننده‌های اسیدی انجام شده است. از مواد کندسوزکننده اسیدی شامل: نمک آمونیوم اتیلن گلیکول دی‌فسفریک اسید^۲ برای پنبه استفاده کردند.

نتایج نشان داد که مواد کندسوزکننده باعث افزایش آب‌زدایی از پنبه شده و پارچه‌های پنبه‌ای مقاوم در برابر آتش با مقدار ۴۰٪ شاخص اکسیژن محدود^۳ (LOI) به دست می‌آیند. بنابراین اثر تخریبی کاتالیزوری اسیدی روی ثبات حرارتی پارچه‌های پنبه‌ای در مقایسه با نمونه‌های بدون مواد کندسوز، در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش می‌یابد [۲۷].

به‌طور مشابه، پوشش‌دهنده‌های پلی‌هگزامتیلن گوانیدین^۴ فسفات و آمونیوم پلی‌فسفات را روی پارچه‌های پنبه‌ای به‌کاربردند. در پارچه پوشش‌دهی شده فوق، دمای تجزیه حرارتی به‌علت اثر اسید تولید شده توسط کندسوزکننده‌های اسیدی، کاهش یافت. بدیهی است، این کاهش دما به طرز قابل توجهی کاربردهای مواد کندسوزکننده آتش را در محیط گرم، محدود می‌کرد [۲۸]. بنابراین به‌دست آوردن کندسوزکنندگی بسیار خوب همراه با حفظ پایداری حرارتی خوب، یک چالش واقعی برای کندسوزکننده‌های اسیدی می‌باشد. به‌جز کندسوزکننده‌های اسیدی، انواع قلیایی آن‌ها نیز برای مواد لیگنوسلولزی به‌کار می‌رود. نانوکامپوزیت‌ها یا پلیمرها و رس ورقه ورقه شده ویژگی کندسوزکنندگی بسیار خوبی نشان دادند که باعث کاهش گسترده آتش شده و از

گسترش آتش به اشیاء مجاور جلوگیری می‌کند. نانورس باعث تقویت شکل‌گیری لایه زغال شده و به‌عنوان مانع و عایق در برابر انتشار حرارت و شعله عمل می‌کند. نانولوله‌های کربنی^۵ (CNTs) نیز به‌عنوان کندسوزکننده‌های مقاوم در برابر شعله بررسی شده‌اند. آن‌ها به‌طور مؤثری انتشار گرما در مواد قابل اشتعال را کاهش می‌دهند. ترکیب نانولوله‌های کربنی چند دیواره و با غلظت کم به‌همراه یک پرکننده، بسیار مؤثرتر از به‌کارگیری هر یک از آن‌ها به‌تنهایی است. علی‌رغم هزینه نسبتاً زیاد برای تولید نانو لوله‌های کربنی، اما به دلیل عملکرد خوب این کندسوزکننده‌ها و غلظت کم آن، بسیار پرکاربرد می‌باشد [۲۹].



شکل ۵- اثر کندسوزکنندگی نانوالیاف کربنی بر کف پلی‌اورتان، مانع گسترش آتش شده و سرعت گسترش آتش‌سوزی را کاهش می‌دهد. [۳۰].

۴- آزمون‌های کیفی کاغذهای کندسوز شده

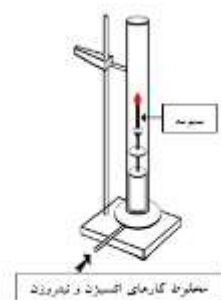
۴-۱- آزمون اشتعال‌پذیری عمودی^۶

آزمون اشتعال‌پذیری عمودی یک روش مهم و معمول برای ارزیابی ویژگی کندسوزکنندگی مواد است. همان‌طور که شعله به علت نیروی جاذبه به سمت بالا حرکت می‌کند، نمونه‌های مواد به آسانی شعله‌ور شده و در عین حال بیشترین سرعت پخش شعله، در جهت عمودی است. بر همین اساس، آزمون اشتعال‌پذیری عمودی می‌تواند خطر آتش‌گیری مواد را ارزیابی کند. برای مواد کاغذی، آزمون‌های اشتعال‌پذیری عمودی با توجه به

- 1- Catalytic Charring
- 2- Ammonium Salt of Ethylene Glycol Diphosphoric Acid
- 3- Limiting Oxygen Index
- 4- Polyhexamethylene Guanidine Phosphate

- 5- Carbon Nanotubes
- 6- Vertical Flammability Test

خاصیت خاموش‌کنندگی خودبه‌خودی دارند، چرا که احتراق آن‌ها بدون وجود منبع انرژی خارجی، پایدار نیست [۱۰]. شاخص اکسیژن محدود بیشتر، نشان‌دهنده قابلیت کندسوزکنندگی بهتر است.



شکل ۷- تصویر شماتیک دستگاه اندازه‌گیری شاخص اکسیژن محدود

۵- نتیجه‌گیری

مواد لیگنوسولوزی بزرگ‌ترین منبع تجدیدپذیر و زیست‌تخریب‌پذیر روی زمین هستند. استفاده مؤثر از این مواد نه تنها وابستگی به منابع فسیلی را کاهش می‌دهد بلکه حفاظت از محیط زیست را بهبود می‌بخشد. با این حال با توجه به اشتعال‌پذیری ذاتی مواد لیگنوسولوزی، به‌راحتی آتش می‌گیرند و فاجعه به بار می‌آورند. خاصیت مقاومت در برابر آتش و کندسوزسازی کاغذ و محصولات کاغذی در موارد و کاربردهای ویژه بسیار ضرورت دارد. بر این اساس، اصلاح و تغییر ویژگی کندسوزکنندگی آن‌ها برای محصولات مقاوم در برابر آتش مهم است. از مواد شیمیایی مختلفی به عنوان مواد کندسوزکننده استفاده می‌شود که عمدتاً شامل مواد شیمیایی معدنی می‌باشد. کار کندسوزکننده‌های مختلف بر اساس مکانیسم و نحوه عملکردشان، ممانعت یا متوقف کردن فرآیند احتراق به صورت فیزیکی و شیمیایی است. کندسوزکننده‌های آتش چرخه احتراق را متوقف کرده و باعث خاموش کردن شعله و کاهش نرخ سوختن به روش‌های مختلف می‌شوند. در این مقاله ترکیباتی مانند فسفات‌های معدنی، سیلیکات‌های مختلف معدنی، نمک‌های معدنی فاقد هالوژن‌ها و همچنین گازهای بی‌اثر و خشی به عنوان

استاندارد بین‌المللی TAPPI^۱ انجام می‌شود. استفاده از کاغذ برای بسیاری از اهداف کاربردی و تزئینی نیازمند مقاومت در برابر پخش شدن حرارت و شعله است. این روش در اندازه‌گیری کیفی و کمی مقاومت در برابر شعله و حرارت کاغذ، مفید است. آنالیز صحیح از داده‌های آزمون عمودی می‌تواند خطر آتش‌گیری مواد را ارزیابی کند.



شکل ۶- تصاویر نمونه‌های کاغذی مختلف تیمار شده در حین آزمون اشتعال عمودی [۳۱]

برای مواد کاغذی، آزمون‌های اشتعال‌پذیری عمودی با توجه به استاندارد بین‌المللی TAPPI انجام می‌شود. استفاده از کاغذ برای بسیاری از اهداف کاربردی و تزئینی نیازمند مقاومت در برابر پخش شدن حرارت و شعله است. این روش در اندازه‌گیری کیفی و کمی مقاومت در برابر شعله و حرارت کاغذ، مفید است. آنالیز صحیح از داده‌های آزمون می‌تواند برای طراحی و ساخت مواد کاربردی و مقاوم در برابر شعله، مفید باشد.

۴-۲- آزمون شاخص اکسیژن محدود

این آزمون برای نشان دادن اشتعال‌پذیری مواد به کار می‌رود، مقدار شاخص اکسیژن محدود به صورت حداقل غلظت اکسیژن در مخلوط اکسیژن و نیتروژن تعریف می‌شود که میزان احتراق مواد را به مدت ۳ دقیقه و در نمونه‌هایی به طول ۵ سانتی‌متر نشان می‌دهد. نمونه‌ها به صورت عمودی قرار گرفته و از بالا مشتعل می‌شوند [۱۲]. مخلوط گازها که به سمت بالا حرکت می‌کنند با عبور از یک بستر شیشه‌ای، هموزنیزه می‌شوند. مواد با شاخص اکسیژن محدود کمتر از ۲۱، قابل احتراق بوده در حالی که با شاخص اکسیژن محدود بیشتر از ۲۱،

1- International Standard

- future trends.” *Materials Chemistry Frontiers*, 1, 1273–1290.
5. Kamali, M., & Khodaparast, Z. (2015). **“Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment.”** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114, 326–342.
 6. Mngomezulu, M. E., John, M. J., Jacobs, V., & Luyt, A. S. (2014). **“Review on flammability of biofibres and biocomposites.”** *Carbohydrate Polymers*, 111, 149–182.
 7. Nguyen, T. M., Chang, S. C., & Condon, B. (2014). **“The comparison of differences in flammability and thermal degradation between cotton fabrics treated with phosphoramidate derivatives.”** *Polymers for Advanced Technologies*, 25(6), 665–672.
 8. Levchik, S. V., Weil, E. D. **“Flame retardancy of thermoplastic polyesters- a review of the recent literature.”** *Polym. Int.* 2005, 54, 11-35.
 9. Online, F. R. Flame retardants market <http://www.flameretardants-online.com>.
 10. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M. & Dubois, P. **“New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites.”** *Materials Science & Engineering R-Reports* 2009, 63, 100-125.
 11. Price, D., Anthony, G., Carty, P. (2001). **“Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation.”** In *Fire Retardant Materials*.
 12. Hornsby, P. R. Chapter 7: **“Fire-Retardant Fillers.”** In *Fire Retardancy of Polymeric Materials.*, Wilkie, C. A. & Morgan, A. B., Eds., CRC Press, 2010., pp. 163-182.
 13. Hull, T. R., Witkowski, A., Hollingbery, L. **“Fire retardant action of mineral fillers.”** *Polym.*
- مهم‌ترین مواد کندسوزکننده متداول محصولات لیگنوسلولزی و نحوه عملکردشان بررسی شدند. نگرانی‌های متداول در مورد اثرات زیست‌محیطی کندسوزکننده‌های حاوی بور برای سال‌های متمادی وجود داشت. آن‌ها در محیط زیست بسیار پایدار بوده و در زنجیره غذایی تجمع می‌یابند که منجر به تشدید اثرات سمی آن‌ها می‌شود. قوانین و مقررات کنترلی برای استفاده از این ترکیبات مضر باعث شده است که صنایع شیمیایی به دنبال کندسوزکننده‌های فاقد هالوژن به‌عنوان جایگزین باشند. در ابتدا، تحقیقات بر روی مواد شیمیایی فسفردار انجام شده؛ اما با توجه به عملکرد خوب نانو کندسوزکننده‌ها توجه به‌سوی این مواد معطوف شد. به‌نظر می‌رسد بهترین عملکرد از ترکیب رس و نانوالیاف یا نانولوله‌ها با انواع دیگری از کندسوزکننده‌ها به‌دست آمد. این بدان معنی است که مواد افزودنی و پرکننده کمتری مورد نیاز است و ثابت شده است که نانو مواد جزء کندسوزکننده‌های بسیار مؤثر هستند.

۶- منابع

1. Pereira, C. S., Silveira, R. L., Dupree, P., & Skaf, M. S. (2017). **“Effects of xylan side-chain substitutions on xylan–cellulose interactions and implications for thermal pretreatment of cellulosic biomass.”** *Biomacromolecules*, 18(4), 1311–1321
2. Fan, B., Chen, S., Yao, Q., Sun, Q., & Jin, C. (2017). **“Fabrication of cellulose nanofiber/ AIOOH aerogel for flame retardant and thermal insulation.”** *Materials*, 10(3), 311.
3. Mohtar, S. S., Tengku Malim Busu, T. N. Z., Md Noor, A. M., Shaari, N., & Mat, H. (2017). **“An ionic liquid treatment and fractionation of cellulose, hemicellulose and lignin from oil palm empty fruit bunch.”** *Carbohydrate Polymers*, 166, 291–299.
4. Zhang, J., Wu, J., Yu, J., Zhang, X., He, J., & Zhang, J. (2017). **“Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: state of the art and**

- 25.M. Gao, B. Ling, S.S. Yang, M. Zhao, J. Anal. Appl. Pyrolysis 73 (2005) 151.
- 26.S. Gaan, G. Sun, J. Anal. Appl. Pyrolysis 84 (2009) 108.
- 27.Jia, Y., Lu, Y., Zhang, G., Liang, Y., & Zhang, F. (2017). "Facile synthesis of an eco-friendly nitrogen-phosphorus ammonium salt to enhance durability and flame retardancy of cotton." Journal of Materials Chemistry A, 5(20), 9970-9981
- 28.Fang, F., Tong, B., Du, T., Zhang, X., Meng, Y., Liu, X., et al. (2016). "Unique nanobrick wall nanocoating for flame-retardant cotton fabric via layer-by-layer assembly technique." Cellulose, 23(5), 3341-3354.
29. "Carbon nanotubes as a new class of flame retardants for polymers" - G. Beyer, Preceedings of the 52nd International Wire & Cable Symposium.
30. "Sustainable Flame Retardant Nanocomposites" - NIST.
- 31.Wang, N., Liu, Y., Xu, CH., Liu, Yu., & Wang, Q. "Acid-base synergistic flame retardant wood pulp paper with high thermal stability." Journal of Carbohydrate Polymer, 178(2017),123-130.
- Degrad.*" Stab. 2011, 96, 1462-1469.
14. Joseph, P., Edbon, J. R. Chapter 5: "Phosphorus-based flame retardants." In *Fire Retardancy of Polymeric Materials.*, Wilkie, C. A. & Morgan, A. B., Eds., CRC Press, 2010., pp. 107-128.
- 15.Jenewein, E., Kleiner, W., Budzinsky, W. US6365071 "Synergistic flame protection agent combination for thermoplastic polymers 2002.
- 16.Awad, W. H. Chapter 8: "Recent Developments in Silicon- Based Flame Retardants." In *Fire Retardancy of Polymeric Materials.*, Wilkie, C. A. & Morgan, A. B., Eds., CRC Press, 2010., pp. 187-203.
- 17.Bourbigot, S., Gardelle, B., Vandereecken, P. WO2013150121 A1 Protecting substrates against damage fire 2013.
- 18.Shen, K., S., K., Jouffret, F. "Chapter 9: Boron-based Flame Retardants and Flame Retardancy." In *Fire Retardancy of Polymeric Materials.*, Wilkie, C. A. & Morgan, A. B., Eds., CRC Press, 2010., pp. 207-228.
- 19.Fina, A., Bocchini, S., Camino, G. Chapter 2: Thermal Behavior of Nanocomposites and Fire Testing Performance. "In *Fire and Polymers V- Materials and Concepts for Fire Retardancy.*," Wilkie, C. A., Morgan, A. B., Nelson, G. L., Eds., American Chemical Society, 2013., pp. 10-24.
- 20.S.D. Shaw, J.H. Harris, M.L. Berger, B. Subedi, K. Kannan, "Brominated Flame Retardants and Their Replacements in Food Packaging and Household Products: Uses, Human Exposure, and Health Effects," Springer, London, 2014, p. 61.
- 21.S.L. Wang, China Pulp Pap. 27 (2008) 18.
- 22.M.M. Nassar, O.A. Fadali, M.A. Khattab, E.A. Ashour, Fire Mater. 23 (2015) 125.
- 23.H.K. Song, M.K. Lee, Palpu Chongil Gisul/J. Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind. 38 (2006) 127.
- 24.L.Z. Sha, K.F. Chen, J. Therm. Anal. Calorim. 123 (2016) 1.

آدرس نویسنده

مازندران- قائم شهر- خیابان تهران- کوی البرز
 نهم- کد پستی ۴۷۶۵۶۸۴۹۶۹.