

# بهبود مقاومت حرارتی کالای ویسکوز اصلاح شده با دندریمر پلی آمیدوآمین

سامرا سلیم پور آبکنار<sup>۱\*</sup>، رضا محمد علی مالک<sup>۲</sup>، راحله هاشمی نیا<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه پژوهشی هنرهای سنتی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

s.salimpour@richt.ir

تاریخ دریافت ۱۴۰۳/۱۲/۲۰ تاریخ پذیرش ۱۴۰۴/۰۳/۰۶

## چکیده

به دلیل طبیعت اشتعال پذیر منسوجات سلولزی و صدمات غیرقابل جبران ناشی از آن بهبود مقاومت حرارتی کالاهای سلولزی امری ضروری می‌نماید. یکی از شیوه‌های شناخته شده‌ای که منجر به بهبود مقاومت حرارتی کالاهای سلولزی می‌شوند، استفاده از ترکیبات نیتروژن دار هستند. براین اساس، در این پژوهش برای افزایش مقاومت حرارتی کالای سلولزی ویسکوز از نانوساختار دندریمر پلی آمیدوآمین حاوی گروه‌های نیتروژن (PAMAM-NH<sub>2</sub>) به همراه اتصال دهنده سیتریک اسید (CA) استفاده شده است. نتایج طیف‌سنجی‌های FTIR و ATR-FTIR تشکیل پیوندهای استری (-COO-) و آمیدی (-CONH-) شکل گرفته مابین گروه‌های عاملی ویسکوز، سیتریک اسید و نانوساختار دندریمر را تأیید می‌کنند. همچنین، تصاویر SEM همراه با آنالیز EDS حضور دندریمرها بر روی کالای ویسکوز اصلاح شده را نشان می‌دهند. افزایش مقاومت حرارتی و تأخیر در انتشار شعله نیز توسط آنالیزهای حرارتی شناخته شده DSC، TGA، LOI و تست عمودی سوختن تأیید شده است. نتایج نشان می‌دهد که حداقل میزان اکسیژن (LOI) مورد نیاز برای اشتعال پذیری ویسکوز خام از ۱۸/۲٪ به مقادیر ۲۲/۵٪ و ۲۵/۱٪ به ترتیب برای ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل دوم و چهارم افزایش یافته است. علاوه بر این، نتایج وزن‌سنجی گرمایی (TGA) بیانگر آنست که میزان باقیمانده نهایی ویسکوز خام از ۰/۴٪ به ۲۷/۳٪ (ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل دوم) و ۲۹/۴٪ (ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل چهارم) تغییر یافته که منجر به سریع‌تر شدن اختناق حرارتی می‌شود. نتایج ارزیابی خصوصیات فیزیکی نیز حاکی از آنست که میزان چروک‌پذیری، شاخص زردی، نیروی پارگی و طول خمش ویسکوز اصلاح شده در مقایسه با نمونه شاهد افزایش و در مقابل، میزان سفیدی و جذب رطوبت کاهش یافته است. کلمات کلیدی: نانوساختار دندریمر، پلی آمیدوآمین، مقاومت حرارتی، ویسکوز، اصلاح سطح.

## Improvement of the Thermal Resistance of Viscose Modified with Poly (amidoamine) Dendrimer

Samera Salimpour Abkenar<sup>\*1</sup>, Reza Mohammad Ali Malek<sup>2</sup>, Raheleh Hasheminia<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Research Group of Traditional Arts, Research Institute of Cultural Heritage and Tourism (RICHT), P. O. Box: 1343711167, Tehran, Iran.

<sup>2,3</sup> Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 158754413, Tehran, Iran.

s.salimpour@richt.ir

## Abstract

Due to the flammable nature of cellulosic textiles and the irreparable damage they cause, it is essential to improve their thermal resistance further. The application of nitrogen-containing compounds is one of the well-known methods to enhance the heat resistance of cellulosic products. Accordingly, in this study, a nanostructure containing multiple nitrogen groups called polyamidoamine dendrimer (PAMAM-NH<sub>2</sub>) with citric acid (CA) has been used to increase the thermal resistance of viscose cellulose products. Results of FTIR and ATR-FTIR confirm ester (-COO-) and amide (-CONH-) bonds formed between the functional groups of viscose, citric acid, and the dendrimers. Also, SEM images and EDS analysis show the presence of dendrimers on the modified viscose. Thermal stability and flame retardancy of the modified viscose were confirmed by well-known thermal analyses, TGA, DSC, LOI, and flammability test (in vertical configuration). The results show that the limiting oxygen index (LOI) of raw viscose has increased from 18.2% to 23.5% and 25.1% for viscose modified with G2- and G4-generation PAMAM dendrimers, respectively. In addition, TGA results indicate the final residual amount of raw viscose has enhanced from 0.4% to 27.3% (Viscose-CA-G2-PAMAM) and 29.4% (Viscose-CA-G4-PAMAM), which leads to faster thermal chocking. In addition, the results of physical property evaluation show that the wrinkling resistance (WRA), yellowness index (YI), breaking strength (BS), and bending length (BL) of the modified viscose increased compared to the control sample; in contrast, the whiteness index (WI) and moisture decreased.

Keywords: Dendrimer Nanostructure, Poly (amidoamine), Thermal resistance, Viscose, Surface modification.

## ۱- مقدمه

زیست<sup>۱۴</sup> بوده و به شیوه‌ای ساده بر روی کالا پیاده شود. در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای حل مشکل اشتعال-پذیری منسوجات پیشنهاد شده و خواص حرارتی آنها از طریق افزودن ترکیبات مقاوم به شعله<sup>۱۵</sup> نظیر: کربوکسیلیک اسیدهای چندعامله<sup>۱۶</sup> [۱۰]، ترکیبات بر پایه هالوژن (برم‌دار و یا کلردار) [۱۱]، پوشش‌های سیلیکا حاوی ترکیبات شیمیایی مختلف (نظیر: میکروذرات آلومینا<sup>۱۷</sup>، نانوذرات فسفر و نیتروژن) [۱۲]، بایوماکرومولکول‌ها (پروتئین‌ها و نوکلئیک‌اسیدها<sup>۱۸</sup>) [۱۳ و ۱۴]، نانوساختارهای دندریتیک و پرشاخه<sup>۱۹</sup> [۱۵ و ۱۶]، نانوفیلرها<sup>۲۰</sup> [۱۷ و ۱۸] و غیره برای افزایش مقاومت حرارتی منسوجات سلولزی استفاده شده است. در این بین، کربوکسیلیک اسیدهای چند عامله، به-عنوان ترکیبات بدون فرمالدهید<sup>۲۱</sup>، سازگار با پوست بدن و با صرفه اقتصادی گزینه مناسب‌تری برای کاهش اشتعال‌پذیری منسوجات سلولزی بوده‌اند. این ترکیبات در حضور کاتالیزورهای مناسب (نظیر: ترکیبات حاوی فسفر) می‌توانند بر روی کالاهای سلولزی اتصالات عرضی<sup>۲۲</sup> ایجاد کنند و موجب افزایش مقاومت حرارتی از طریق تغییر در ظرفیت و نرخ رهایش گرما<sup>۲۳</sup> شوند [۱۹]. در این راستا، تکمیل‌هایی که به‌طور همزمان حاوی هر دو عنصر فسفر و نیتروژن

هر ساله به دلیل طبیعت اشتعال‌پذیر<sup>۱</sup> منسوجات مورد استفاده در زندگی روزمره، آمارهای زیادی از مرگ و میرها، جراحات و آسیب‌های جانی و مالی گزارش می‌شود [۱]. از این رو، یکی از دغدغه‌های اصلی پژوهشگران تلاش برای به حداقل رساندن صدمات ناشی از اشتعال‌پذیری الیاف نساجی است. الیاف سلولزی<sup>۲</sup> (نظیر: پنبه، ویسکوز و کتان) به دلیل نرمی<sup>۳</sup>، تنفس‌پذیری<sup>۴</sup>، راحتی در پوشش<sup>۵</sup> و جذب رطوبت<sup>۶</sup>، به‌عنوان پرکاربردترین و در عین حال اشتعال‌پذیرترین منسوجات در مصارف خانگی، بیمارستانی و نظامی محسوب می‌شوند [۲ و ۳]. به همین دلیل، ضرورت انجام یک تکمیل مقاوم به حرارت<sup>۷</sup> (یا شعله) بر روی منسوجات سلولزی که مطابق با استانداردهای جهانی نیز باشد، رو به فزونی است. اگر چه امروزه تکمیل‌های ضد آتش<sup>۸</sup> و یا مقاوم به حرارت به شیوه‌های مختلفی همچون: سل-ژل<sup>۹</sup> [۴]، هیدروژل<sup>۱۰</sup> [۵]، جذب نانوذرات<sup>۱۱</sup> [۶]، رسوب دادن لایه به لایه<sup>۱۲</sup> [۷ و ۸]، پلاسما<sup>۱۳</sup> [۹] و غیره انجام می‌شوند؛ با این وجود، روشی مورد استقبال خواهد بود که کم هزینه و دوست‌دار محیط

<sup>1</sup> Flammability nature

<sup>2</sup> Cellulosic fibers

<sup>3</sup> Soft

<sup>4</sup> Breathability

<sup>5</sup> Comfort ability

<sup>6</sup> Moisture absorption

<sup>7</sup> Thermal resistance finishing

<sup>8</sup> Fireproof finishing

<sup>9</sup> Sol- gel

<sup>10</sup> Hydrogel

<sup>11</sup> Nanoparticle adsorption

<sup>12</sup> Deposition of layer by layer

<sup>13</sup> Plasma technology

<sup>14</sup> Environmentally friendly

<sup>15</sup> Flame retardant additives

<sup>16</sup> Multi-functional carboxylic acids

<sup>17</sup> Alumina micro particles

<sup>18</sup> Nucleic acids

<sup>19</sup> Dendritic and hyper-branched nanostructures

<sup>20</sup> Nano fillers

<sup>21</sup> Non-formaldehyde agents

<sup>22</sup> Cross link

<sup>23</sup> Heat release rate

(یا حفره‌هایی)<sup>۱۱</sup> مابین شاخه‌های درونی ساختارهای دندریمری وجود دارند که قابلیت کپسوله شدن (یا حبس مولکولی)<sup>۱۲</sup> به فرم تعامل میهمان-میزبان<sup>۱۳</sup> را دارا هستند. با توجه به حوزه کاربرد، مولکول‌های میهمان می‌توانند انواع: حلال‌ها، رنگزها، فلزات، داروها و غیره باشند. بر این اساس، در فرآیند اصلاح سطح<sup>۱۴</sup> با نانوساختارهای دندریمری قابلیت چندکاره بودن<sup>۱۵</sup> به یک کالا بخشیده می‌شود؛ بدین مفهوم که به طور همزمان کالای مذکور می‌تواند خاصیت ضد میکروبی، مقاوم به حرارت، جذب کاتالیست، دارو رسانی و غیره را دارا باشد. این قابلیت منحصر به فرد نانوساختارهای دندریمری منجر به افزایش تقاضای کاربردشان نسبت به سایر ترکیبات و یا روش‌های نوین مقاوم به حرارت شده است [۲۵]. البته پارامترهایی همچون سرعت تولید بالا، دسترسی راحت‌تر و کاهش محسوس هزینه‌های تولید در رشد چشمگیر این افزایش تقاضای بی‌تأثیر نبوده‌اند.

اگر چه پژوهش‌های مختلفی برای افزایش مقاومت حرارتی کالاهای سلولزی انجام شده است؛ با این وجود، مطالعاتی که رویکرد این پژوهش به آنها نزدیک‌تر است، عبارتند از: پژوهش سلیم پور و همکاران [۲۶] که در آن مقاومت حرارتی پارچه پنبه‌ای اصلاح شده با دندریمرهای نسل دوم و پنجم پلی پروپیلن ایمین<sup>۱۶</sup> (G2, G5-PPI) در حضور اتصال‌دهنده‌های سیتریک اسید و گلووتاریک اسید

هستند، از کارایی بهتری برخوردارند. این نتیجه می‌تواند به دلیل اثر هم‌افزایی<sup>۱</sup> و تشکیل باقیمانده<sup>۲</sup> (یا خاکستر) بیش‌تر رخ دهد [۲۰-۲۲]. البته باید توجه داشت که تمام ترکیبات حاوی نیتروژن از چنین کارایی برخوردار نیستند و تنها اتم‌های نیتروژن نوکلئوفیلی<sup>۳</sup> (مانند: آمیدها و آمین‌ها) از این قابلیت برخوردارند [۲۳].

دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین<sup>۴</sup> (PAMAM-NH<sub>2</sub>), یک ساختار کروی درخت‌سان<sup>۵</sup> و پرشاخه با گروه‌های میانی آمید و انتهای آمین هستند که به روش واگرا<sup>۶</sup> از هسته آغازین اتیلن دی آمین<sup>۷</sup> سنتز می‌شوند. این سنتز بر اساس تکرار دو واکنش اساسی پایه‌ریزی شده است: (۱) افزوده شدن<sup>۸</sup> یک سطح حاوی گروه‌های انتهای آمین به متیل آکریلات<sup>۹</sup> و تشکیل یک لایه بیرونی حاوی گروه‌های انتهای استر و (۲) جفت شدن با اتیلن دی آمین برای دستیابی به یک سطح جدید حاوی گروه‌های انتهای آمین [۲۴]. از این رو، دندریمر پلی‌آمیدوآمین به عنوان یک پلیمر متقارن از سه بخش: هسته مرکزی، شاخه‌های درونی حاوی گروه‌های آمیدی و گروه‌های انتهای آمین تشکیل شده است. تعداد لایه‌های مابین هسته مرکزی و گروه‌های انتهای (یا سطحی) نیز به نسل<sup>۱۰</sup> دندریمر معروف هستند. علاوه بر این، فضاها

<sup>1</sup> Synergistic effect

<sup>2</sup> Char formation

<sup>3</sup> Nitrogen nucleophile atoms

<sup>4</sup> Poly (amido amine) dendrimers

<sup>5</sup> Tree-like and globular structure

<sup>6</sup> Divergent method

<sup>7</sup> Ethylene diamine initiator core

<sup>8</sup> Michael addition

<sup>9</sup> Methyl acrylate

<sup>10</sup> Generation

<sup>11</sup> Spaces (or cavities)

<sup>12</sup> Molecule encapsulate (or imprison)

<sup>13</sup> Guest-host interaction

<sup>14</sup> Surface modification

<sup>15</sup> Multifunctional

<sup>16</sup> G2-, G5-Poly (propylene imine) dendrimers

مطالعه شده است. در این مطالعه، پس از اطمینان از موفقیت آمیز بودن فرآیند اصلاح سطح، از آنالیزهای حرارتی معتبر برای ارزیابی مقاومت حرارتی کالای پنبه‌ای استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقاومت حرارتی پنبه اصلاح شده با دندیرهای مذکور در حضور اسیدهای کربوکسیلیک به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. پژوهش طاهرخانی و حسن‌زاده [۲۷] که در آن دو نسل از دندیر پلی‌آمیدوآمین به کمک اتصال‌دهنده سیتریک اسید بر روی پارچه پنبه‌ای اتصال یافت. پس از ارزیابی چگونگی فرآیند اتصال، مقاومت حرارتی پنبه اصلاح شده به کمک آنالیزهای حرارتی وزن‌سنجی گرمایی، شاخص حد اکسیژن و تست عمودی سوختن ارزیابی شده است.

در این راستا، پژوهش پیش رو اقدامی پیش‌دستانه درباره ارزیابی مقاومت حرارتی کالای ویسکوز اصلاح شده با دو نسل از دندیر پلی‌آمیدوآمین (نسل دوم و چهارم) در حضور اتصال‌دهنده سیتریک اسید به‌همراه تحلیل کامل نتایج حاصل از آنالیزهای حرارتی و خصوصیات فیزیکی کالا (نظیر: راندمان پیونددهی، میزان چروک پذیری، نیروی پارگی، طول خمش، شاخص سفیدی، شاخص زردی و جذب رطوبت) است. لازم به توضیح است علت انتخاب دندیر پلی‌آمیدوآمین در این پژوهش زیست‌سازگاری<sup>۱</sup> بیش‌تر آن نسبت به سایر دندیرها و همچنین، دسترسی راحت‌تر و هزینه تولید بسیار کمتر آنست [۲۴].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش، پارچه ویسکوز شسته و آهارگیری شده از نوع ساده بافت (وزن: ۱۳۰ گرم بر مترمربع) مورد استفاده قرار گرفت. اتصال‌دهنده سیتریک اسید ( $C_6H_8O_7$ : CA)، کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت ( $NaH_2PO_2$ : SHP) و سدیم هیدروکسید (NaOH) از شرکت مرک<sup>۲</sup> آلمان خریداری شدند. همچنین، دندیرهای نسل دوم و چهارم پلی-آمیدوآمین (شکل ۱) که توسط شرکت سیموکیم<sup>۳</sup> اهدا شده بودند، بدون هیچگونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. لازم به توضیح است تمامی آزمایشات و آنالیزها مطابق استاندارد شرایط محیطی آزمایشگاه ( $25 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی  $1 \pm 65$  درصد) انجام شده‌اند.

### ۲-۲- فرآیند اتصال دندیر بر روی ویسکوز

ابتدا، نمونه‌های ویسکوز (۱ گرم) در محلول حاوی اتصال‌دهنده سیتریک اسید و کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت (نسبت اسید به کاتالیزور ۲ به ۱ و حجم مایع به وزن کالا ۵۰:۱) به مدت ۲ دقیقه در محیط آزمایشگاه قرار گرفتند. سپس، نمونه‌های آغشته شده با برداشت  $2 \pm 100$  درصد پد شدند. در مرحله بعد، نمونه‌ها در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ دقیقه در دستگاه استنتر<sup>۴</sup> خشک شدند. سپس، عملیات پخت<sup>۵</sup> در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲

<sup>۲</sup> Merck

<sup>۳</sup> Symo-Chem BV

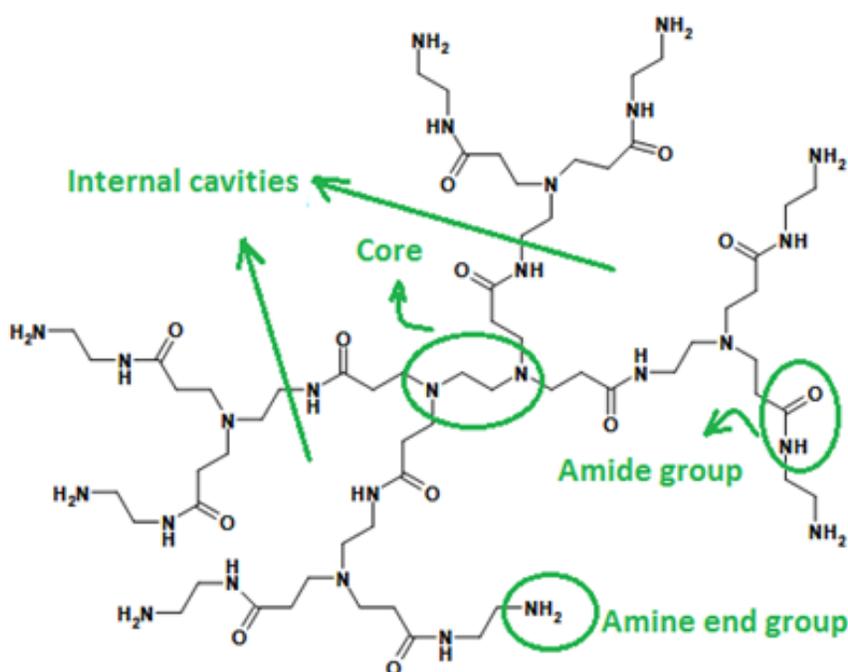
<sup>۴</sup> Ernest. Benz model/Swiss

<sup>۵</sup> Curing process

<sup>۱</sup> Biocompatibility

دقیقه بر روی نمونه‌ها انجام شد. آنگاه، نمونه‌ها فوراً در محلول دندریمری ۱ درصد محتوی کاتالیزور سدیم هیپوفسیت (نسبت دندریمر به کاتالیزور ۲ به ۱ و حجم مایع به وزن کالا ۵۰:۱) به مدت یک ساعت قرار گرفتند. فرآیندهای خشک کردن (دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳ دقیقه) و سپس، پخت (دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و

زمان ۲ دقیقه) مجدداً توسط دستگاه استنتر انجام شد [۲۶]. در نهایت، برای خروج مواد واکنش داده نشده نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه به کمک آب مقطر آبکشی و در محیط آزمایشگاه خشک شدند. همچنین برای جلوگیری از هرگونه آلودگی، نمونه‌ها در کیسه‌های نایلونی زیپ‌دار و در محیط خشک و به دور از نور نگهداری شدند.



Generation	No. of Amine end groups	MW	Hydradynamic diameter (nm)
2	16	3,348	2.9
4	64	14,307	4.5

شکل ۱. ساختار و ویژگی‌های دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین نسل دوم و چهارم [۲۸].

## ۳-۲- آزمون‌های مورد استفاده برای ارزیابی فرآیند

برای ارزیابی فرآیند اتصال دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین بر

## اتصال دندریمر بر سطح کالا

روی پارچه ویسکوز و شناسایی گروه‌های عاملی شکل گرفته

از آزمون‌های زیر استفاده شده است:

۲-۴-۱- گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)<sup>۷</sup>

منحنی‌های تخریب حرارتی<sup>۸</sup> نمونه‌ها در محدوده دمایی ۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، تحت جریان ثابت گاز نیتروژن (۸۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) و با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه توسط دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی Mettler Toledo DSC1/ USA بدست آمدند. تعداد تکرار نمونه‌ها برای این آنالیز دو مرتبه می‌باشد.

۲-۴-۲- وزن‌سنجی گرمایی (TGA)<sup>۹</sup>

برای انجام وزن‌سنجی گرمایی از دستگاه TGA Shimadzu 50/Japan بر روی نمونه‌هایی با وزن ۵ میلی‌گرم استفاده شد. بر این اساس، میزان کاهش جرم نمونه بر مبنای تغییرات دما در حین فرآیند گرم کردن در محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، تحت جریان هوای ثابت (۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) و با نرخ ۱۰ درجه بر سانتی‌گراد بر دقیقه اندازه‌گیری شده است. علاوه بر این، پارامترهای  $T_{onset 10\%}$  و  $T_{max}$  که در نتایج نشان داده شده‌اند، به ترتیب بیانگر میزان دما در ۱۰ درصد و در ماکزیمم نرخ کاهش وزن هستند. تعداد تکرار نمونه‌ها برای این آزمایش نیز دو مرتبه است.

۲-۴-۳- شاخص حد اکسیژن (LOI)<sup>۱۰</sup>

برای تعیین حداقل میزان اکسیژن مورد نیاز اشتعال‌پذیری نمونه‌ها از دستگاه Stanton Red croft FTA

۲-۳-۱- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه با بازتاب کلی تضعیف شده<sup>۱</sup> (ATR-FTIR) و مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۲</sup> (FTIR)

طیف‌های مربوطه با استفاده از دستگاه Thermo Nicolet (Model 6700-FTIR/USA) در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۴۰۰ بر سانتیمتر، با قدرت وضوح<sup>۳</sup> ۴ بر سانتیمتر و متوسط پویش ۳۲ بدست آمدند. علاوه بر این، طیف‌های حاصله نسبت به ارتعاشات خمشی پیک جذبی C-H در ناحیه  $1318\text{ cm}^{-1}$  نرمالایز شدند.

۲-۳-۲- میکروسکوپ الکترون روبشی<sup>۴</sup> (SEM) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس<sup>۵</sup> (EDS)

تصاویر مربوط به ریخت‌شناسی<sup>۶</sup> نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی SEM/Tescan Mira/Australi با ولتاژهای ۵ و ۷ کیلو ولت بدست آمدند. برای پوشش‌دهی نمونه‌ها با طلا نیز از دستگاه Zhenhua-ZDLC استفاده شده است. علاوه بر این، نوع و درصد عناصر شیمیایی موجود در نمونه‌ها توسط طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) و به کمک همین دستگاه بدست آمدند. تعداد تکرار نمونه‌ها برای هر دو آنالیز سه مرتبه است.

## ۲-۴-۲- آزمون‌های مورد استفاده برای ارزیابی مقاومت حرارتی کالا

<sup>1</sup> Attenuated total reflectance- Fourier transform infrared spectroscopy

<sup>2</sup> Fourier transform infrared spectroscopy

<sup>3</sup> Resolution

<sup>4</sup> Scanning electron microscopy

<sup>5</sup> Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

<sup>6</sup> Morphology

<sup>7</sup> Differential scanning calorimetry

<sup>8</sup> Thermal degradation

<sup>9</sup> Thermo gravimetric analysis

<sup>10</sup> Limiting oxygen index

وزن برای هر نمونه پنج مرتبه محاسبه شده و نتایج به صورت میانگین بیان شده‌اند.

#### ۲-۵-۲- نیروی پارگی<sup>۴</sup> (BS)

مقدار نیروی لازم برای پارگی نمونه‌ها (در راستای تار) به کمک دستگاه اینسترون<sup>۵</sup> و مطابق استاندارد ASTM D-5035-95 بدست آمده است. نتایج بر اساس میانگین پنج مرتبه تکرار محاسبه شدند.

#### ۲-۵-۳- زاویه بازگشت پذیری از چروک<sup>۶</sup> (WRA)

زاویه بازگشت پذیری از چروک مطابق روش استاندارد 2008 AATCC 66- توسط دستگاه شرلی<sup>۷</sup> در دو راستای تار و بود و با سه مرتبه تکرار برای هر نمونه مطابق رابطه ۲ اندازه‌گیری شده است.

(۲)

$$\text{زاویه} = [(WRA_2 - WRA_1) / WRA_2] \times 100$$

بازگشت پذیری از چروک

جایی که  $WRA_1$  و  $WRA_2$  به ترتیب زوایای بازگشت-پذیری از چروک پارچه‌های عمل نشده و اصلاح شده هستند.

#### ۲-۵-۴- شاخص سفیدی<sup>۸</sup> (WI) و زردی<sup>۹</sup> (YI)

میزان سفیدی و زردی نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM

E313-20 و با استفاده از اسپکتروفوتومتر انعکاسی<sup>۱۰</sup>

flammability Unit مطابق با استاندارد D2863-08

ASTM استفاده شد. در این آزمون، شاخص حد اکسیژن به معنای حداقل غلظت اکسیژن در مخلوط اکسیژن و نیتروژن است که می‌تواند شعله را به مدت ۳ دقیقه روشن نگه دارد و یا نمونه‌ای به طول ۵ سانتی‌متر را بسوزاند. تعداد تکرار برای هر نمونه در این آزمون سه مرتبه است.

#### ۲-۴-۴- تست عمودی سوختن<sup>۱</sup>

تست عمودی سوختن در این مطالعه مطابق استاندارد Federal Test Method Standard No.191, 5903 و با پنج مرتبه تکرار برای هر نمونه (ابعاد  $16 \times 8$  سانتی‌متر مربع) انجام شد. نتایج در این آزمون بر اساس اندازه‌گیری طول باقیمانده (یا خاکستر) کلی<sup>۲</sup> نمونه‌ها بیان شده است.

#### ۲-۵-۵- ارزیابی خصوصیات فیزیکی

#### ۲-۵-۱- راندمان پیونددهی<sup>۳</sup> (GY)

میزان اتصال (یا پیونددهی) دندریمر پلی‌آمیدوآمین بر روی کالای ویسکوز از طریق ارزیابی میزان افزایش وزن نمونه مطابق رابطه زیر محاسبه شد:

(۱)

$$\text{درصد راندمان پیونددهی} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$$

به‌نحوی که  $W_1$  و  $W_2$  به ترتیب وزن کالا پیش و پس از اصلاح سطح می‌باشد. لازم به توضیح است میزان تغییرات

<sup>4</sup> Breaking strength

<sup>5</sup> Instron

<sup>6</sup> Wrinkle recovery angle

<sup>7</sup> Shirley developments Ltd, Manchester/ England.

<sup>8</sup> CIE Whiteness index

<sup>9</sup> CIE Yellowness index

<sup>10</sup> Reflection spectrophotometer

<sup>1</sup> Vertical flame test

<sup>2</sup> Total char length

<sup>3</sup> Grafting yield

۲-۵-۶- طول خمش<sup>۳</sup> (BL)

طول خمش نمونه‌ها در راستای طولی مطابق با استاندارد ASTM-D 1388 2023 و با استفاده از دستگاه شرلی اندازه‌گیری شده است. لازم به توضیح است که نتایج حاصل میانگین سه مرتبه تکرار برای هر نمونه است.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- ساز و کار اتصال دندریمر پلی‌آمیدوآمین بر روی

## ویسکوز

ساز و کار احتمالی اتصال دندریمر پلی‌آمیدوآمین بر روی کالای ویسکوز در شکل ۲ نشان داده شده است. در مرحله نخست، سیتریک اسید (CA) به‌عنوان یک عامل اتصال-دهنده اسیدی سه عامله قادرست از طریق واکنش استریفیکاسیون<sup>۴</sup> به کالای ویسکوز متصل شود. اذعان شده [۲۹] که سیتریک اسید در حضور گرما و کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت (SHP) با نسبت مشخص قادر به تشکیل یک حلقه انیدریدی<sup>۵</sup> به‌عنوان یک محصول حد واسط، از طریق حذف یک مولکول آب از دو گروه کربوکسیل مجاور است. سپس، حلقه انیدریدی باز شده و از طریق تکرار واکنش استریفیکاسیون به گروه‌های هیدروکسیل کالای ویسکوز متصل می‌شود. در مرحله بعدی، گروه‌های کربوکسیلیک آزاد موجود بر روی سطح کالا قادرند با گروه‌های انتهایی آمین دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین نسل دوم و چهارم (G2-,G4-

Macbeth Color-Eye 7000A و بر اساس مشاهده-کننده CIE 1982 محاسبه شد (روابط ۳ و ۴). نتایج مذکور بر اساس میانگین پنج مرتبه تکرار در اندازه‌گیری است.

(۳)

$$\text{شاخص} = Y + 800 (X_n - X) + 1700 (Y_n - Y)$$

سفیدی

(۴)

$$\text{شاخص زردی} = (127 - 50X - 105.84Z) / Y$$

۲-۵-۵- جذب رطوبت محتوی<sup>۱</sup> (MC) و بازیافتی<sup>۲</sup>

(MR)

میزان رطوبت محتوی و بازیافتی نمونه‌ها به ترتیب مطابق با استانداردهای AATCC Test Method 20A و ASTM: D 2654-76 و بر اساس روابط ۵ و ۶ محاسبه شدند.

(۵)

$$\text{درصد رطوبت محتوی} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

(۶)

$$\text{درصد رطوبت بازیافتی} = [(W_1 - W_2) / W_2] \times 100$$

در روابط فوق، پارامترهای  $W_1$  و  $W_2$  به‌ترتیب وزن کالا پیش و پس از خشک شدن هستند. نتایج نیز میانگین سه مرتبه اندازه‌گیری برای نمونه‌ها است.

<sup>3</sup> Bending length<sup>4</sup> Esterification<sup>5</sup> Anhydride cyclic<sup>1</sup> Moisture content<sup>2</sup> Moisture regain

جذبی آنها در همان ناحیه  $1720 \text{ cm}^{-1}$  همپوشانی می کنند) از روش پیشنهادی یانگ [۳۳] استفاده شده است. در این روش ویسکوز عمل شده با سیتریک اسید در محلول مایه  $0/1$  مولار سود به مدت ۲ دقیقه در دمای محیط قرار گرفت تا گروه‌های کربوکسیل آزاد به گروه‌های آنیون کربوکسیلات تبدیل شوند. پس از آن، شدت نوار جذبی مربوط به گروه کربونیل در ناحیه  $1589 \text{ cm}^{-1}$  بیشتر شده و پیک ظاهر شده در ناحیه  $1720 \text{ cm}^{-1}$  تنها مربوط به گروه‌های کربونیل پیوندهای استری است. نوارهای جذبی دیگر که مربوط به ساختار شیمیایی ویسکوز هستند، گروه‌های هیدروکسیل (-OH) در ناحیه  $3100-3550 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات کششی C-H در  $2922 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی C-O در  $1055 \text{ cm}^{-1}$  می باشند.

چون پیوندهای آمیدی (-CONH) حاصل از واکنش مابین گروه‌های انتهایی آمین و گروه‌های کربوکسیل سیتریک اسید اغلب در سطح کالا تشکیل می شوند؛ برای شناسایی این پیوندها از طیف‌سنجی ATR-FTIR که یک تکنیک حساس به سطح بوده و مناسب برای آنالیز لایه‌های نازک، پوشش‌ها و لایه‌های سطحی است [۳۴]، استفاده شده است. بر این اساس، نوارهای جذبی شناسایی شده توسط این تکنیک در نواحی  $1652 \text{ cm}^{-1}$  و  $1578 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل (C=O) و ارتعاشات خمشی N-H در پیوندهای آمیدی است. این نتایج بیانگر موفقیت آمیز بودن اتصال دندریمرهای پلی آمیدوآمین

(PAMAM) تحت فرآیند آمیداسیون<sup>۱</sup> (نوعی واکنش تراکمی حرارتی<sup>۲</sup>) واکنش دهند [۳۰]. برای تسریع در انجام این واکنش استفاده از یک کاتالیزور مناسب نظیر: سدیم هیپوفسفیت (SHP) پیشنهاد شده است [۳۱]. علاوه بر این، چون ابعاد دندریمرهای پلی آمیدوآمین نسل دوم و چهارم به ترتیب  $2/9$  و  $4/5$  نانومتر است؛ احتمال ورود این نانوساختارها به درون حفرات ساختار ویسکوز (با میانگین اندازه حفره  $11/6-13/1$  نانومتر در سلولز II) [۳۲] را نیز ناپستی نادیده گرفت.

### ۲-۳- شناسایی گروه‌های شیمیایی توسط طیف-

#### سنجی‌های ATR-FTIR و FTIR

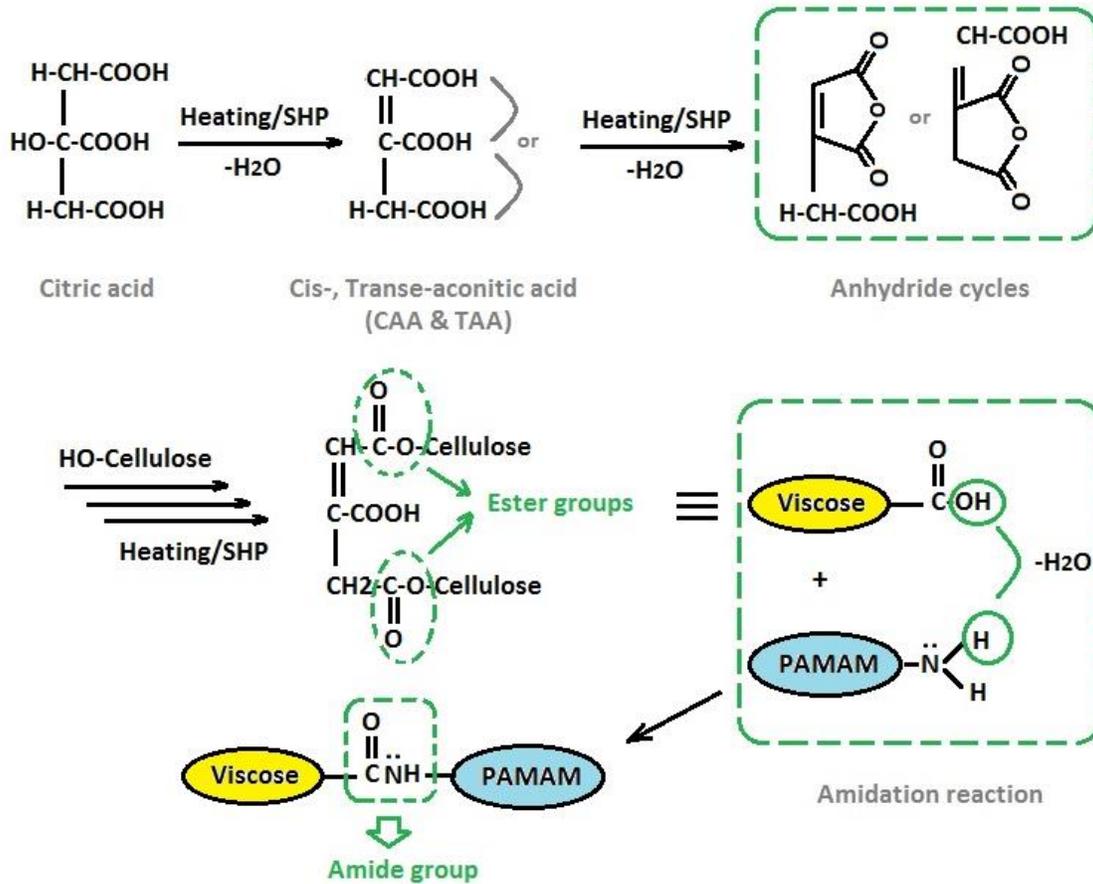
مطابق شکل ۳، در تمامی طیف‌ها نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه  $1720 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل (C=O) پیوند استری است که اتصال مابین ویسکوز و سیتریک اسید را تأیید می کند. همچنین، نوار جذبی ناحیه  $1589 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی گروه کربونیل در آنیون کربوکسیلات ( $\text{COO}^-$ ) نسبت داده می شود. چون پس از فرآیند اتصال سیتریک اسید بر روی کالای ویسکوز، علاوه بر پیوندهای استری شکل گرفته گروه‌های کربوکسیل آزاد واکنش داده نشده ( $\text{COOH}$ ) نیز حضور دارند؛ برای تمیز دادن گروه‌های کربونیل کربوکسیل‌های آزاد از گروه‌های کربونیل پیوندهای استری (که عموماً نوارهای

<sup>1</sup> Amidation reaction

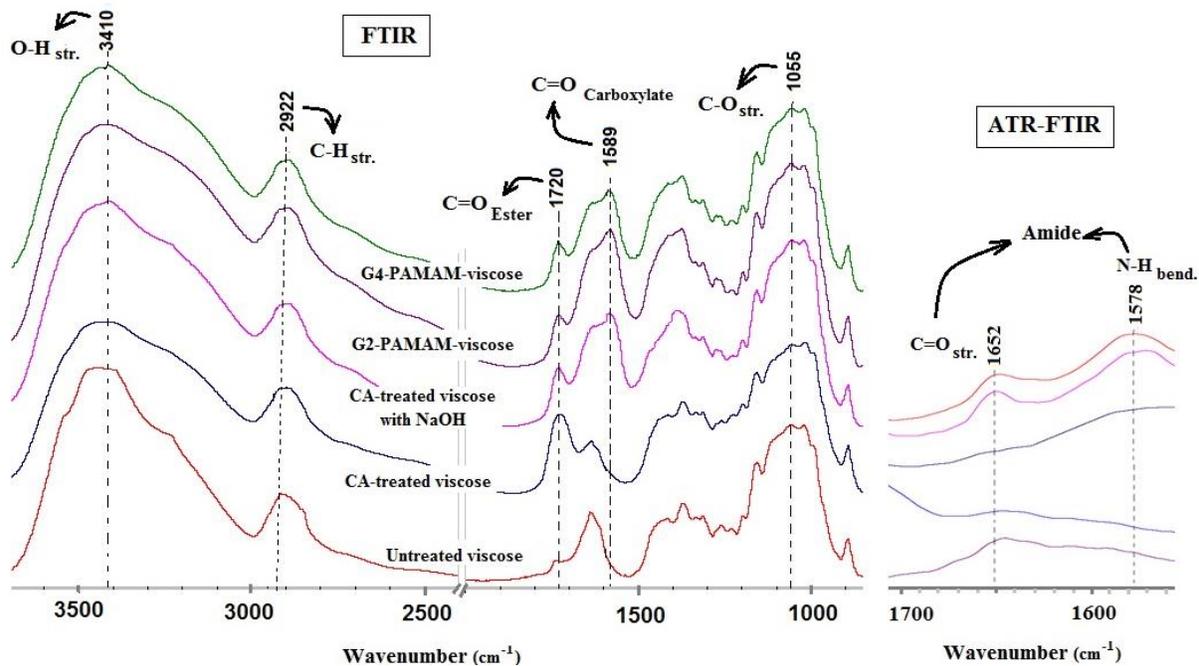
<sup>2</sup> Thermal condensation reaction

اظهار داشت صحت ساز و کار احتمالی که پیش از این ارائه شده، قابل تأیید است.

بر سطح کالای ویسکوز از طریق تشکیل پیوندهای شیمیایی آمیدی هستند. از این رو، مطابق نتایج بدست آمده می‌توان



شکل ۲. ساز و کار احتمالی اتصال دندریمر پلی‌آمیدوآمین بر روی کالای ویسکوز.



شکل ۳. طیف‌های FTIR و ATR-FTIR نمونه‌های ویسکوز.

ذرات که مربوط به خود تجمعی<sup>۴</sup> وابسته به غلظت دندریمرهاست نیز مشاهده می‌شود. این نتیجه با نتایج حاصل از تحقیقات پیشین [۲۶ و ۳۵] همخوانی دارد. نتایج مربوط به آنالیز عنصری نمونه‌ها (جدول ۱) نیز نشان می‌دهد که میزان نیتروژن موجود در کالای اصلاح شده با دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین نسبت به ویسکوز عمل نشده افزایش یافته است که این نتیجه به گروه‌های آمید (-CONH) و انتهای آمین (-NH<sub>2</sub>) موجود در این دندریمرها نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، مقدار نیتروژن شناسایی شده در ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل چهارم بیش‌تر از نمونه اصلاح شده با دندریمر نسل دوم است

### ۳-۲- ارزیابی تصاویر SEM و طیف‌سنجی پراکندگی

#### انرژی پرتو ایکس (EDS)

معمولاً سطح کالا پس از فرآیند اصلاح سطح دستخوش تغییراتی می‌شود که در تصاویر SEM قابل تشخیص است. مطالعات ریخت‌شناسی<sup>۱</sup> نشان می‌دهند که تغییراتی به‌فرم برآمده<sup>۲</sup> بر سطح نمونه‌های ویسکوز اصلاح شده ایجاد شده است (شکل ۴). مطابق این تصاویر، نانوذرات کروی با ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر به‌وضوح قابل تشخیص هستند که می‌توانند به حضور دندریمرهای نسل دوم و چهارم بر سطح کالا نسبت داده شوند. البته تجمع سطحی<sup>۳</sup> ناچیزی از این نانو

<sup>1</sup> Morphology

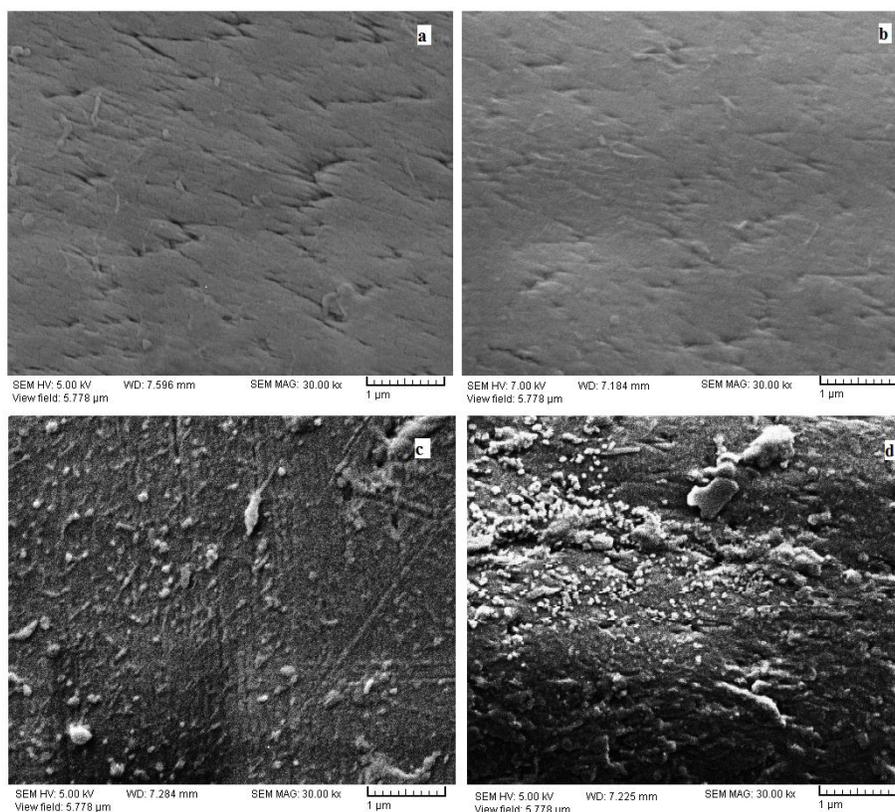
<sup>2</sup> Bulging form

<sup>3</sup> Planar aggregates

<sup>4</sup> Self-aggregate

نسبت داده می‌شود. وجود درصد کمی از نیتروژن در نمونه عمل نشده نیز به ناخالصی‌های موجود در کالای ویسکوز باز می‌گردد.

که این نتیجه نیز به تعداد زیادتر گروه‌های آمید و آمین موجود در دندریمر نسل چهارم باز می‌گردد. باید توجه داشت که حتی پس از سه مرتبه شست‌وشو هنوز هم مقدار قابل توجهی از نیتروژن باقی مانده است؛ چیزی که به موفقیت‌آمیز بودن اتصال دندریمر بر سطح کالای ویسکوز



شکل ۴. تصاویر SEM: (a) ویسکوز، (b) ویسکوز عمل شده با سیتریک اسید، (c) ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل دوم و (d) ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل چهارم.

مطابق منحنی‌های DSC (شکل ۵)، پیک‌های پهن گرماگیر<sup>۱</sup> در دماهای تقریبی ۱۴۷/۵ و ۱۲۱/۵ درجه سانتی‌گراد به خروج مولکول‌های آب و یا شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی مابین مولکول‌های آب و گروه‌های

### ۳-۳- ارزیابی مقاومت حرارتی کالا

#### ۳-۳-۱- گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

<sup>۱</sup> Broad endothermic peaks

انتهایی آمین ( $\text{NH}_2$ -) و ایمین ( $\text{N}>$ ) ساختار دندریمرهای نسل دوم و چهارم نسبت داده می‌شوند. علاوه بر این، پیک‌های تیز<sup>۱</sup> گرماگیر در دماهای ۳۳۵/۵ و ۳۵۷/۷ درجه سانتی‌گراد به ترتیب مربوط به تخریب ساختار دندریمرهای نسل دوم و چهارم است. البته تغییرات انرژی آنتالپی<sup>۲</sup> بیانگر آنست که میزان انرژی مورد نیاز برای تخریب دندریمر نسل چهارم ( $299/2 \text{ J/g}$ ) بیش از دندریمر نسل دوم ( $124/9 \text{ J/g}$ ) است. این نتیجه به تعداد گروه‌ها و پیوندهای شیمیایی بیشتر در ساختار دندریمر نسل چهارم باز می‌گردد.

پیک‌های گرماگیر منحنی‌های DSC کالاهای ویسکوز در نواحی ۲۵ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تبخیر<sup>۳</sup> مولکول‌های آب از ساختار درونی الیاف است. چون مولکول‌های آزاد راحت‌تر از مولکول‌های آب اتصال یافته به سلولز تبخیر می‌شوند [۲۶]؛ بنابراین، محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به انرژی مورد نیاز برای رهایش مولکول‌های آب اتصال یافته به ویسکوز نسبت داده می‌شود. همچنین، پیک گرماگیر ظاهر شده در ناحیه ۲۶۹/۷ درجه سانتی‌گراد (شکل ۵a) مربوط به تخریب کالای ویسکوز است. مطابق با شکل ۵b، در منحنی مربوط به ویسکوز عمل شده با سیتریک اسید، پیک گرماگیر مربوط به تخریب ویسکوز در دمای پایین‌تر ( $223/4$  درجه سانتی‌گراد) و با

میزان انرژی آنتالپی ( $16/2 \text{ J/g}$ ) بسیار کمتری در مقایسه با ویسکوز عمل نشده ( $139/9 \text{ J/g}$ ) ظاهر شده است. این نتیجه بیانگر آنست که انرژی مورد نیاز برای تخریب ویسکوز پس از عمل با سیتریک اسید کمتر شده است. به عبارتی دیگر، کالای ویسکوز پس از فرآیند اتصال با سیتریک اسید دچار کاهش استحکام شده که با نتایج حاصل از استحکام‌سنجی نمونه‌ها نیز همخوانی دارد (جدول ۴). از سویی دیگر، پیک گرمازا<sup>۴</sup> ظاهر شده در ناحیه ۲۶۵/۱ درجه سانتی‌گراد مربوط به تشکیل باقیمانده (یا خاکستر) ویسکوز از طریق یک واکنش گرمازا در طی فرآیند تخریب حرارتی است که این نتیجه توسط آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (میزان کاهش وزن و باقیمانده) نیز تأیید می‌شود (شکل ۶).

در منحنی‌های مربوط به ویسکوز اصلاح شده با دندریمرهای نسل دوم و چهارم (شکل‌های ۵c و ۵d) نیز علاوه بر پیک گرماگیر مربوط به تبخیر مولکول‌های آب، پیک‌های گرمازایی نیز در محدوده ۲۲۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شوند که می‌توانند حاصل همپوشانی<sup>۵</sup>: (۱) پیک گرماگیر تخریب ویسکوز (۲) پیک‌های گرمازای مربوط به تشکیل باقیمانده (یا خاکستر) ویسکوز و (۳) پیک‌های گرماگیر یا گرمازای ناشی از برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی رخ داده مابین ترکیبات حاصل از تخریب ویسکوز، سیتریک اسید و یا دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین هستند. در

<sup>1</sup> Sharp peaks

<sup>2</sup> Enthalpy energy

<sup>3</sup> Volatilization

<sup>4</sup> Exothermic peak

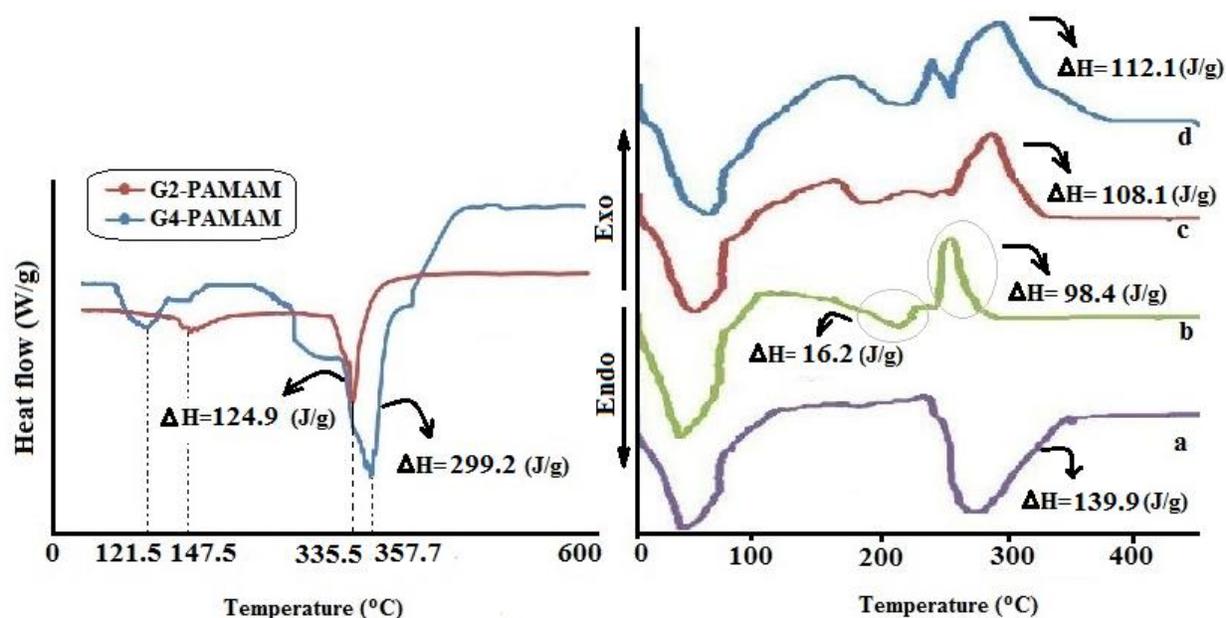
<sup>5</sup> Overlap

هر حال، به نظر می‌رسد که حضور دندریمرهای نسل دوم و چهارم موجب افزایش مقاومت حرارتی کالای ویسکوز شده است و با نتایج حاصل از آنالیزهای حرارتی پیش‌رو نیز همخوانی دارد.

جدول ۱. درصد عناصر شیمیایی شناسایی شده در نمونه‌ها.

Samples		C (%)	O (%)	N (%)
Untreated viscose	<sup>a</sup> BWC	39.07	49.51	4.11
	AWC	40.75	52.73	3.42
CA-treated viscose	BWC	38.59	49.61	7.34
	AWC	38.84	49.81	7.04
G2-PAMAM-viscose	BWC	27.77	33.05	36.08
	AWC	29.78	35.04	32.06
G4-PAMAM-viscose	BWC	15.03	18.22	62.97
	AWC	16.65	19.84	59.98

<sup>a</sup> BWC: Before washing cycles; AWC: After 3 washing cycles (Washing fastness was carried out according to the ISO 105 C01 standard).



شکل ۵. منحنی‌های DSC نمونه‌های: (a) ویسکوز، (b) ویسکوز عمل شده با سیتریک اسید، (c) ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل دوم و (d) ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل چهارم.

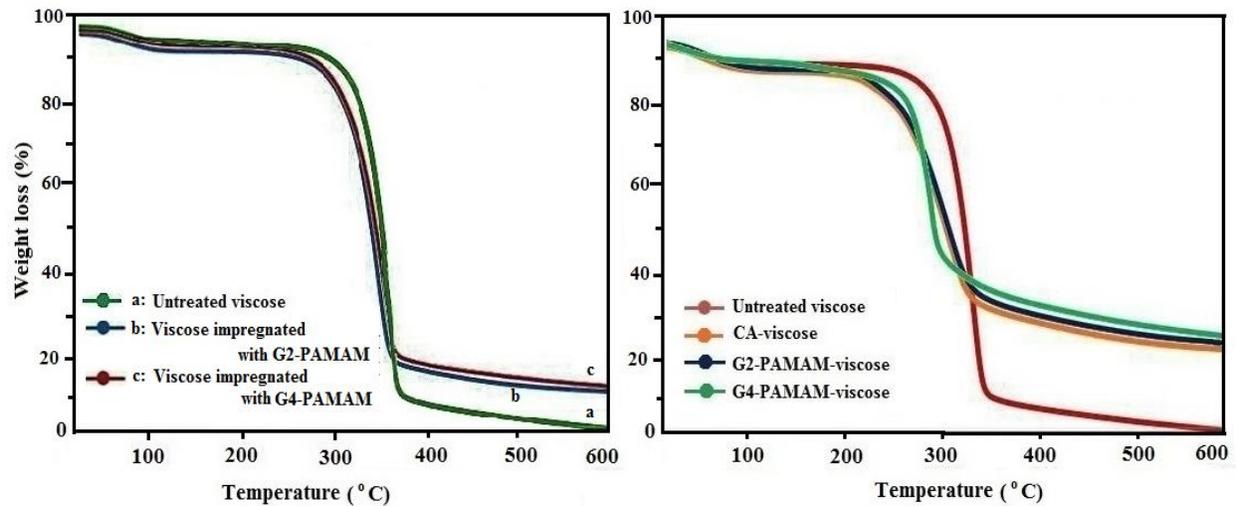
## ۳-۳-۲- وزن سنجی گرمایی (TGA)

مطابق شکل ۶، تخریب حرارتی کالای ویسکوز در محدوده ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در دو مرحله اتفاق می‌افتد که منجر به ماکزیمم کاهش وزن<sup>۱</sup> می‌شود. این نتیجه با نتایج پژوهش‌هایی که پیش از این منتشر شده است [۳۶ و ۳۷] مطابقت دارد. در این مطالعات اذعان شده که فرآیند تخریب ویسکوز تحت جریان هوا و در محدوده ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در سه مرحله اتفاق می‌افتد. مرحله اول (۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) شامل فرآیند تخریبی است که طی آن باقیمانده‌های آلیفاتیکی<sup>۲</sup> و محصولات فرار<sup>۳</sup> ایجاد می‌شوند. در مرحله دوم (۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) برخی از باقیمانده‌های آلیفاتیکی مذکور به فرم آروماتیک درآمده و ترکیباتی نظیر: منواکسیدکربن (CO) و دی‌اکسیدکربن (CO<sub>2</sub>) در اثر اکسیداسیون و کربونیزاسیون همزمان<sup>۴</sup> به وجود می‌آیند. مرحله نهایی (۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) نیز با اکسیداسیون خاکستر و هرگونه هیدروکربن باقیمانده همراه است. از سویی دیگر، نمونه‌های ویسکوز عمل شده با سیتریک اسید و اصلاح شده با دندریمرهای نسل دوم و چهارم از روند تخریب حرارتی مشابه ویسکوز برخوردارند. با این وجود، به نظر می‌رسد حضور دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین مقاومت

حرارتی ویسکوز اصلاح شده نسبت به ویسکوز شاهد را افزایش داده است. برای ارزیابی میزان تأثیر این حضور، کالای ویسکوز آغشته به نانوساختارهای دندریمر (بدون اتصال‌دهنده سیتریک اسید و سدیم‌هیپوفسفات) تحت آنالیز وزن‌سنجی گرمایی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که حضور دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین حاوی گروه‌های متعدد نیتروژن منجر به افزایش مقدار باقیمانده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد شده است (جدول ۲).

علاوه بر این، به نظر می‌رسد که پس از فرآیند اصلاح سطح پیک‌های تخریب ویسکوز که در دماهای ۲۹۵ و ۳۶۲/۲ درجه سانتی‌گراد شناسایی شده بودند با کاهش محسوسی روبه‌رو شده‌اند. جابه‌جا شدن دماهای 10% Tonset و Tmax1 نمونه‌های اصلاح شده به دماهای پایین‌تر به تعدد فرآیندهای گرمایی (خشک شدن و پخت) که بر روی نمونه‌های ویسکوز اعمال شده باز می‌گردد. همچنین، با توجه به مقدار باقیمانده‌ها در Tmax1 به نظر می‌رسد که فرآیندهای اتصال با سیتریک اسید و اصلاح با دندریمرها منجر به شکل‌گیری یک باقیمانده پایدار<sup>۵</sup> پس از اولین مرحله تخریب می‌شوند. البته این باقیمانده‌ها در دماهای بالاتر Tmax2 و T 600°C با افزایش بسیار چشمگیری نسبت به ویسکوز عمل نشده همراه هستند.

<sup>1</sup> Maximum weight loss<sup>2</sup> Aliphatic char<sup>3</sup> Volatile products<sup>4</sup> Simultaneous carbonization and oxidation<sup>5</sup> Stable char



شکل ۶. منحنی‌های TGA نمونه‌های ویسکوز

سوختن<sup>۲</sup> رخ می‌دهد. همچنین، دندریمرهای مذکور می‌تواند همانند یک ماده ضد شعله حاوی نیتروژن عمل کرده و احتمالاً با رهاسازی گاز نیتروژن یا آمونیاک باعث رقیق شدن گازهای اشتعال‌پذیر شوند و بدین طریق، میزان اشتعال کاهش یابد. گفتنی است مطالعات پیشین [۳۸ و ۳۹] این شیوه عمل در مورد ترکیبات ضد شعله نیتروژن‌دار در حین فرآیند سوختن را تأیید کرده‌اند. در هر حال، می‌توان اذعان داشت که در این پژوهش حضور همزمان سیتریک اسید و دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین حاوی عنصر نیتروژن مقاومت حرارتی نمونه‌های ویسکوز را افزایش داده است.

باید توجه داشت که افزایش مقدار باقیمانده پایدار نمونه‌های اتصال یافته به سیتریک اسید و همچنین، آغشته و یا اصلاح شده به دندریمرهای نسل دوم و چهارم در مقایسه با ویسکوز شاهد، به ویژگی بازدارندگی شعله<sup>۱</sup> این ترکیبات باز می‌گردد که پیش از این نیز تأیید شده‌اند [۲۰ و ۲۶].

گزارش شده که اسیدهای کربوکسیلیک چندعامله (مانند: سیتریک اسید) به‌وضوح ظرفیت و نرخ رهایش گرما در حین فرآیند سوختن کالاهای سلولزی را کاهش می‌دهند و بدین-ترتیب، باعث افزایش باقیمانده (یا خاکستر) کالا می‌شوند [۱۹ و ۲۰].؛ نتایجی که در  $T_{max1}$  و  $T_{max2}$  جدول ۲ نیز مشاهده می‌شود. در مورد نقش دندریمر پلی‌آمیدوآمین حاوی گروه‌های نیتروژن نیز تشکیل یک باقیمانده (یا خاکستر) حرارتی پایدار از طریق کاهش انرژی فعالیت فرآیند

<sup>2</sup> Activation energy of the burning process

<sup>1</sup> Flame retardant

جدول ۲. داده‌های حاصل از وزن‌سنجی گرمایی نمونه‌ها.

Samples	T <sub>onset10%</sub> (°C)	T <sub>max1</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>max2</sub> (°C) <sup>a</sup>	Residue at T <sub>max1</sub> (%) <sup>a</sup>	Residue at T <sub>max2</sub> (%) <sup>a</sup>	Residue at 600 °C (%) <sup>a</sup>
Untreated viscose	295.0	368.2	452.1	13.3	8.1	0.4
CA-viscose	241.7	326.4	453.3	33.7	25.1	23.7
Viscose impregnated with G2-PAMAM	289.2	366.5	452.4	22.6	17.6	13.7
Viscose impregnated with G4-PAMAM	284.8	367.3	452.2	23.7	20.1	15.1
CA-viscose-G2-PAMAM	238.5	324.4	454.1	39.5	29.6	27.3
CA-viscose-G4-PAMAM	258.5	292.2	454.3	46.9	31.8	29.4

<sup>a</sup> From derivative TG curves.

دندریمرها به‌همراه اتصال‌دهنده سیتریک اسید نقش موثرتری در اختناق شعله بر روی کالای ویسکوز دارد.

علاوه بر این، مطابق نتایج وزن‌سنجی گرمایی (T<sub>onset</sub> 10%) در جدول ۲) به‌نظر می‌رسد هر فرآیندی که قادر به کاهش انرژی فعالیت فرآیند دهیدراسیون<sup>۴</sup> باشد، می‌تواند یک باقیمانده (یا خاکستر) قابل قبولی برای اختناق شعله ایجاد کند [۳۹]؛ چرا که باقیمانده (یا خاکستر) ایجاد شده همچون یک مانع حفاظتی فیزیکی<sup>۵</sup> عمل کرده و هرگونه حرارت و اکسیژن انتقالی مابین شعله و نمونه را محدود می‌سازد.

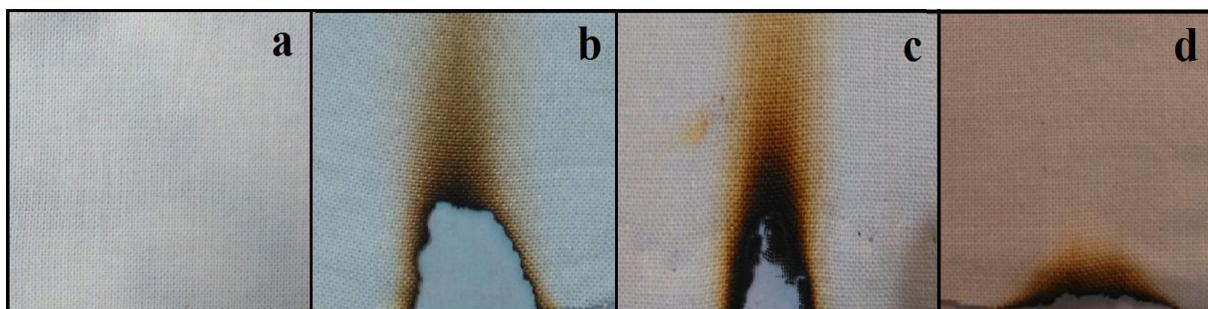
از سویی دیگر، مطابق جدول ۳ شاخص حد سوختن (LOI) یا مقدار اکسیژن مورد نیاز برای سوزاندن ویسکوز عمل شده با سیتریک اسید (۲/۲۱٪) بالاتر از ویسکوز شاهد (۲/۱۸٪) است. علاوه بر این، این پارامتر برای نمونه‌های ویسکوز اصلاح شده با دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین بیش از سایر نمونه‌هاست و این نتیجه با نتایج حاصل از گرماسنجی وزنی (جدول ۲) همخوانی دارد. مقدار باقیمانده (یا خاکستر) بالاتر گزارش شده در آنالیز مذکور همراه با

### ۳-۳-۳- تست عمودی سوختن و شاخص حد اکسیژن (LOI)

نتایج مربوط به تست عمودی سوختن در شکل ۷ نشان داده شده است. ویسکوز عمل نشده در این آزمون به طور کامل پیش از ۱۳ ثانیه سوخت و نمونه‌های اصلاح شده نیز به آهستگی سوخته و ظرف ۱۵ تا ۲۲ ثانیه خاموش شدند. این در حالیست که هیچگونه جرقه‌ای<sup>۱</sup> نیز پس از اختناق شعله در نمونه‌ها مشاهده نشده است. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهند که فرآیندهای عمل کردن با سیتریک اسید و اصلاح سطح با دندریمرها هر دو منجر به کاهش طول باقیمانده کلی و کاهش سرعت سوختن<sup>۲</sup> می‌شوند (جدول ۳). لازم به توضیح است که برای اطمینان از اثر دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین کالای ویسکوز آغشته به این دندریمرها (بدون حضور سیتریک اسید) نیز مورد ارزیابی قرار گرفتند. اگر چه نتایج مذکور<sup>۳</sup> مقاومت در برابر شعله نمونه‌ها را تأیید می‌کنند؛ با این وجود، مشخص شد که کاربرد همزمان

<sup>1</sup> After glow<sup>2</sup> Burning speed<sup>۳</sup> این نتایج در جدول ۳ گزارش نشده‌اند.<sup>4</sup> Dehydration process<sup>5</sup> A physical protection barrier

نتایج شاخص حد اکسیژن هر دو موید بهبود پایداری حرارتی کالای ویسکوز اصلاح شده با دندریمرهاست.



شکل ۷. تست عمودی سوختن: (a) ویسکوز، (b) ویسکوز عمل شده با سیتریک اسید، (c) ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل دوم و (d) ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل چهارم.

جدول ۳. نتایج تست عمودی سوختن و شاخص حد اکسیژن.

Samples	Total char length (mm) <sup>a</sup>	Burning speed (mm/s)	LOI (%) <sup>b</sup>
Untreated viscose	Burned completely		18.2
CA-viscose	9.0	0.70	21.2
G2-PAMAM-viscose	6.0	0.34	23.5
G4-PAMAM-viscose	3.0	0.14	25.1

<sup>a</sup> Accuracy:  $\pm 1$  mm; <sup>b</sup> Accuracy of apparatus:  $\pm 1\%$

### ۳-۴- ارزیابی خصوصیات فیزیکی

قابلیت بازگشت پذیری از چروک یکی از مهم ترین پارامترهای تاثیرگذار بر روی کیفیت کالاهای سلولزی است. چون زنجیرهای مولکولی در نواحی آمورف<sup>۱</sup> یک کالای سلولزی از طریق اتصالات ضعیف هیدروژنی نگه داشته می شوند؛ همواره بیم شکسته شدن این اتصالات در اثر وارد شدن نیرو و ایجاد حالت آرایش یافتگی جدید (یا چروک شدن) وجود دارد. از این رو، چنانچه بتوان این اتصالات ضعیف را تقویت کرد، مقاومت در برابر چروک شدن افزایش می یابد. مطالعات [۲۹ و ۳۳] نشان داده اند که اتصال دهنده های پلی کربوکسیلیک

راندمان های پیونددهی کالای ویسکوز که بر اساس تغییرات وزن محاسبه شده اند، در جدول ۴ نشان داده شده است. این نتایج در کنار نتایج طیفسنجی ATR-FTIR، آنالیز عنصری و تصاویر SEM موفقیت آمیز بودن اصلاح سطح کالای ویسکوز را تأیید می کنند. علاوه بر این، بالاتر بودن راندمان پیونددهی ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل چهارم به فراوانی گروه های انتهایی آمین در این نانوساختار باز می گردد.

<sup>1</sup> Amorphous region

اسید چند عامله از طریق برقراری اتصالات عرضی علاوه بر تقویت اتصالات هیدروژنی، باعث محدودتر شدن لغزش الیاف<sup>۱</sup> شده و بدین ترتیب، مقاومت کالای سلولزی در برابر چروک افزایش می‌یابد. با این توضیح، افزایش زاویه بازگشت-پذیری از چروک کالای ویسکوز عمل شده با اتصال‌دهنده سه عامله سیتریک اسید در هر دو راستای تار و پود قابل فهم است. از سویی دیگر، اصلاح ویسکوز با دندیرم‌های پلی‌آمیدوآمین نیز میزان مقاومت در برابر چروک را کاهش نداده و حتی افزایش مقاومت ناچیزی نیز مشاهده می‌شود. شاید بتوان این نتیجه را به پیوندهای هیدروژنی احتمالی ما-بین گروه‌های آمید و انتهای آمین ساختار دندیرمر و گروه-های هیدروکسیل موجود در مناطق آمورف ساختار ویسکوز نسبت داد که قادرند مقاومت در برابر نیروهای لغزشی وارده را به مقدار کمی افزایش دهند.

علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهند که نیروی لازم برای پارگی ویسکوز عمل شده با سیتریک اسید نسبت به ویسکوز شاهد افزایش یافته است. ویسکوز دارای ساختار سلولز II است و از مناطق بی‌نظم (یا آمورف) بیشتری نسبت به ساختار سلولز I برخوردارست؛ بر همین اساس، میزان جذب و نفوذ اتصال‌دهنده سیتریک اسید در مناطق آمورف و حتی تا حدودی در مناطق بلورین دور از ذهن نیست. همانطور که پیش ازین اشاره شد، اتصال‌دهنده‌های اسیدی قادر به ایجاد پیوندهای عرضی مابین زنجیرهای مولکولی در نواحی آمورف

و نیمه آمورف ساختارهای سلولزی هستند. این امر باعث نزدیک‌تر شدن زنجیرهای مولکولی و افزایش آرایش یافتگی نسبی در نواحی یاد شده می‌شود. بنابراین، میزان نیروی لازم برای غلبه بر این آرایش یافتگی و همچنین، پارگی کالای ویسکوز عمل شده با اتصال‌دهنده سیتریک اسید در مقایسه با ویسکوز شاهد افزایش می‌یابد؛ با این وجود، کاهش در نیروی پارگی کالای ویسکوز اصلاح شده با دندیرم‌ها نسبت به ویسکوز عمل شده با سیتریک اسید مشاهده می‌شود که می‌تواند با تکرار فرآیندهای حرارتی (خشک و پخت) در نمونه‌های مذکور مرتبط باشد.

میزان سفیدی نمونه‌های ویسکوز پس از عمل با اتصال‌دهنده سیتریک اسید کاهش محسوسی داشته است. مطابق فرآیند دهیدراسیون سیتریک اسید (شکل ۲)، این تهرنگ زرد به شکل‌گیری اسیدهای غیراشباع اکونیتیک<sup>۲</sup> در فرم‌های سیس و ترانس نسبت داده می‌شود [۴۰]. علاوه بر این، زردی که در اثر اصلاح سطح با دندیرم‌ها بر سطح کالای ویسکوز مشاهده می‌شود نیز به اکسیداسیون و شکست زنجیرهای سلولزی در اثر فرآیندهای حرارتی خشک-پخت و همچنین، حضور نانو ساختار حاوی گروه‌های نیتروژن باز می‌گردد.

مطابق نتایج بدست آمده در جدول ۴، چون گروه‌های هیدروکسیل ویسکوز در فرآیند اتصال با سیتریک اسید شرکت می‌کنند، میزان رطوبت محتوی و بازیافتی پس از این فرآیند کاهش می‌یابد. با این حال، به نظر می‌رسد

<sup>1</sup> The slippage of fibers

<sup>2</sup> Aconitic acid

رطوبت هرگز به مقدار اولیه (معادل با جذب رطوبت ویسکوز شاهد) باز نمی‌گردد؛ زیرا در هر حال از میزان گروه‌های آبدوست هیدروکسیل ویسکوز در فرآیند اصلاح سطح کاسته شده است.

پارامترهای جذب رطوبت بازیافتی و محتوی پس از اصلاح ویسکوز با دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین تا حدی بهبود می‌یابند. این نتیجه می‌تواند با حضور گروه‌های قطبی آمید و انتهایی آمین بر سطح کالای ویسکوز اصلاح شده در ارتباط باشد [۴۱]. لیکن باید توجه داشت که بهبود در جذب

جدول ۴. خصوصیات فیزیکی نمونه‌های ویسکوز.

Samples	GY (%)	WRA		BS (N)	WI	YI	BL (mm)	MR (%)	MC (%)
		Warp	Weft						
Untreated viscose	-	94.0	90.0	350.0	63.7	3.32	19.2	10.6	9.1
CA-viscose	6.7	135.0	130.0	375.5	45.2	10.21	21.3	5.9	5.3
G2-PAMAM-viscose	2.4	136.0	130.0	360.4	37.3	12.03	24.6	6.8	6.4
G4-PAMAM-viscose	4.6	138.0	135.0	362.1	36.4	12.88	29.4	7.7	7.3

GY: Graft yield; WRA: Wrinkle recovery angle; BS: Breaking strength; WI: Whiteness index; YI: yellowness index; BL: Bending length; MR: Moisture regain; MC: Moisture Content.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پس از ارزیابی امکان اتصال دو نسل از دندریمر پلی‌آمیدوآمین (G2, G4-PAMAM) حاوی گروه‌های آمید (-CONH-) و انتهایی آمین (-NH<sub>2</sub>) بر روی کالای ویسکوز، پارامتر مقاومت حرارتی به کمک آنالیزهای حرارتی شناخته شده DSC, TGA, LOI و تست عمودی سوختن مطالعه شد. نتایج نشان می‌دهد که دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین به‌همراه اتصال‌دهنده سیتریک اسید (CA) قادرند از طریق یک اثر هم‌افزایی و تشکیل باقیمانده (یا خاکستر) بیشتر، علاوه بر افزایش مقاومت حرارتی، از سرعت انتشار شعله در کالای ویسکوز نیز بکاهند. علاوه بر این، میزان بهبود مقاومت حرارتی ویسکوز اصلاح شده با دندریمر نسل چهارم بیش از دندریمر نسل دوم است؛

طول خمش یک مشخصه مکانیکی مهم در پارچه و بیانگر میزان انعطاف‌پذیری<sup>۱</sup> آنست که هر چه بالاتر باشد سختی بیش‌تر خواهد بود [۴۲]. نتایج مربوط به طول خمش نمونه‌ها نشان می‌دهد کالای ویسکوز اصلاح شده با هر دو نسل از دندریمر مقاومت بیش‌تری در برابر نیروی خمش دارند و در نتیجه زبردست از احساس نرمی کمتری برخوردارست. این نتیجه می‌تواند به تشکیل اتصالات عرضی مابین الیاف توسط اتصال‌دهنده سیتریک اسید نسبت داده شود که انعطاف‌پذیری نمونه‌ها را کاهش داده و مقاومت در برابر خمش افزایش می‌یابد. علاوه بر این، طول خمش در مورد ویسکوز عمل شده با دندریمر نسل چهارم بیش از سایر نمونه‌هاست و باعث بروز احساس زبردست سفت‌تر شده است.

<sup>1</sup> Flexibility

چیزی که به نظر می‌رسد با تعدد گروه‌های حاوی نیتروژن نوکلئوفیلی در ساختار دندریمر نسل چهارم در ارتباط باشد. همچنین، فراوانی گروه‌های حاوی نیتروژن در ساختار دندریمر نسل چهارم احتمالاً به رهایش گازهای نیتروژن ( $N_2$ ) یا آمونیاک ( $NH_3$ ) بیش‌تر منجر شده و اختناق حرارتی را به‌وجود می‌آورد. این پژوهش یادآور می‌شود که اگر چه دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین به‌عنوان ترکیبات نیتروژن‌دار جدید در بازدارندگی شعله موثرند؛ با این وجود، به نظر می‌رسد در مقایسه با سایر ترکیبات شناخته شده مقاوم به حرارت (نظیر: فرمالدهید، نمک‌های فلزی، کربوکسیلیک اسیدها و غیره) قابلیت بخشیدن کارآیی‌های همزمان و چندگانه‌ای همچون: آنتی‌میکروبی و جذب بهتر رنگ‌زا به کالای ویسکوز را نیز دارا باشند. فرضیه‌ای که البته مطالعات بیش‌تری را می‌طلبد. علاوه بر این، موضوع شناسایی گازهای حاصل از تخریب حرارتی کالای ویسکوز اصلاح شده توسط کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) و همچنین، تحلیل سینتیک تخریب حرارتی نمونه‌ها به کمک مدل‌های شناخته شده (نظیر: Kissinger و یا Flynn-Wall-Ozawa) جهت محاسبه انرژی فعال‌سازی و درک بهتر مکانیسم مقاومت حرارتی از مباحثی است که نگارندگان برای ادامه مسیر این پژوهش به علاقه‌مندان پیشنهاد می‌دهند.

1. Bourbigot, S., Flame retardancy of textiles: New approaches. Wood head publishing, Cambridge, 2008.

در نهایت باید خاطر نشان کرد که اگرچه امروزه دندریمرها به‌دلیل ویژگی‌هایی (نظیر: ساختار فضایی و هندسی منحصربه‌فرد، امکان شاخه‌دار شدن با درجه بالا، وجود حفره‌های درونی و ایجاد قابلیت چندکاره) از رشد چشمگیر کاربرد در صنایع مختلفی همچون: داروسازی، آرایشی-بهداشتی، غذایی، نساجی و فناوری برخوردارند؛ با این وجود، استفاده از آنها همچنان با چالش‌هایی نیز همراه است. مهمترین مشکلاتی که ممکن است صنایع مختلف، به‌ویژه صنعت نساجی، با آنها روبه‌رو باشد، عبارتند از: (۱) سختی تولید انبوه دندریمرهای با کیفیت بالا و همچنین، فرآیند خالص‌سازی‌شان، (۲) علی‌رغم رشد روز افزون تولید دندریمرها همچنان ممکن است تولید دندریمرها در برخی از کشورهای در حال توسعه نسبتاً گران‌قیمت باشد، (۳) تأثیرات زیست‌محیطی مخصوصاً در مقیاس‌های صنعتی نیازمند به تحقیق بیش‌تر است و (۴) ارزیابی میزان سمیت و برهم‌کنش‌های آنها با سلول‌ها و بافت‌های زیستی بدن از جمله مواردیست که نیاز به مطالعات دقیق‌تری دارد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

نگارندگان از رهنمون‌های ارزشمند زنده‌یاد مهندس فیروزمهر مظاهری در انجام این پژوهش قدردانی می‌نمایند.

#### ۶- مراجع

2. Deghan, N., Peyvandi, P., Review of heat transfer in textiles, Part 1: experimental studies, *JTST*, 8 (3), 33-45, 2019. <https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1.21517162.1398.8.3.3.8>.
3. Hu, Y., Wang, X., Flame retardant polymeric materials, CRC Press, Florida, 2019. <https://doi.org/10.1201/b22345>.
4. Ur Rahman, Z., Hassan H., Khan, L., Hwain, L., Chiho, Y., Koo, B.H., Hybrid activity of P-Si-N moieties for improved fire retardancy of cotton fabric coated using sol-gel process, *Coatings*, 14 (10), 1283, 2024. <https://doi.org/10.3390/coatings14101283>.
5. Huang, G., Ge, W., Lv, J., Li, Zh., Li, Y., Fei, B. A simple approach to design fabric with flame-retardant and pattern function, *Polym. Degrad. Stab.*, 229, 110959, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110959>.
6. Attia, N.F., Elashery, E.A., Elsayed, F., et al. Recent advances in nano based flame-retardant coatings for textile fabrics, *Nano-Struct. Nano-Objects*. 38, 101180, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101180>.
7. Zhang, X., Li, D., You, F., Li, G., Zhou, Ch., Cheng, D., Pan, Y., Wang, J., Ma, J., Improved thermal stability and flame retardancy levels of cotton fabrics treated by GEL/AMP layer-by-layer assembly and silica gel composite coatings, *Cellulose*, 30 (10), 6695-6718, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05278-6>.
8. Hassan H., Ur Rahman, Z., Koo, B.H., Eco-friendly fire-retardant coating on cotton using layer by layer deposition technique, *Molecules*, 29 (24), 5967, 2024. <https://doi.org/10.3390/molecules29245976>.
9. Ayesh, M., Horrocks, A.R., Kandola, B.A., The effect of combined atmospheric plasma/UV treatments on improving the durability of organo phosphorus flame retardants applied to polyester fabrics, *Polym. Degrad. Stab.*, 225, 110789, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110789>.
10. Cui, X., Ozaki, A., Asoh, A., Uyama, H., Cellulose modified by citric acid reinforced Poly (lactic acid) resin as fillers, *Polym. Degrad. Stab.*, 175, 109118, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109118>.
11. Liao, Y., Chen, Y., Wan, C., Zhang, G., Zhang, F., An eco-friendly N-P flame retardant for durable flame-retardant treatment of cotton fabric, *Macromolecules*, 187 (30), 251-261, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.130>.

12. Parker, P.M., The 2025-2030 world outlook for alumina trihydrate flame retardants. ICON Group International, Inc., Nevada, 2024.
13. Xu, Y.J., Zhang, K.T., Wang, J.R., Wang, Y.Z., Review: Biopolymer-based flame retardants and flame-retardant materials, *Adv. Mater.* 37 (1), 2414880, 2025.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202414880>.
14. Daget, T.M., Kassie, B.B., Abate, M.T., Teshome, M.F., Eco-friendly and bio-based approaches for flame-retardant functionalization of textile materials: a review, *Polym.-Plast. Technol. Mater.* 6 (10), 1-30, 2024.  
<https://doi.org/10.1080/25740881.2024.2363260>.
15. Ling, C., Guo, L., Recent developments and applications of hyper branched polymers as flame retardants, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 169 (1), 105842, 2023.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105842>.
16. Zhang, Y., He, Ch., Xu, H., Functional heteroatom substituted hyperbranched polymers: recent developments and perspectives, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 17 (9), 13324-13341, 2025.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.4c22844>.
17. Norkhairunnisa, M., Farid, B., Hua, T., Flame retardant nano fillers and its behavior in polymer nano composite, *Adv. Polym. Nanocompos.*, 483-511, 2022.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824492-0.00018-0>.
18. Rodrigues, J., Shimpi, N.G. Nanostructured flame retardants: An overview, *Nano-Struct. Nano-Objects.* 39, 101253, 2024.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101253>.
19. Wu, X., Yang, C.Q., Flame retardant finishing of cotton fleece fabric: Part IV-Bifunctional carboxylic acids, *J. Fire Sci.*, 27 (5), 431-446, 2009.  
<https://doi.org/10.1177/07349041091055111>.
20. Wu, X., Yang, C.Q., He, Q., Flame retardant finishing of cotton fleece fabric: Part VII-Polycarboxylic acids with different numbers of functional group, *Cellulose*, 17 (4), 859-870, 2010.  
<https://doi.org/10.1007/s10570-010-9415-8>.
21. Murad, M.S., Hamzat, A.K., Asmatulu, E. Asmatulu, R. Flame-retardant fiber composites: synergistic effects of additives on mechanical, thermal, chemical, and structural properties, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 8 (31), 30-43, 2025.  
<https://doi.org/10.1007/s42114-024-01111-1>.
22. Wang, L., Zhao, H., Meng, L., Chen, H., Jia, L., Preparation of phosphorus-nitrogen

- synergistic flame retardant cellulose composite aerogel from waste cotton/phytic acid/acrylamide, *Int. J. Biol. Macromol.* 283, 137277, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137277>.
23. Horrocks, A.R., Price, D., *Advances in fire retardant materials*. Wood head publishing, Cambridge, 2009.
24. Frechet, J.M.J., Tomalia, D.A., *Dendrimers and other dendritic polymers*. John Wiley, New Jersey, 2001. <https://doi.org/10.1002/0470845821>.
25. Esfand, R., Tomalia, D.A., *Poly (amidoamine) (PAMAM) dendrimers: from bio mimicry to drug delivery and biomedical applications*, *Drug Discov. Today*, 6 (8), 427-436, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1359-6446\(01\)01757-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6446(01)01757-3).
26. Salimpour Abkenar, S., Malek, R.M.A., Mazaheri, F., *Thermal properties of cotton fabric modified with poly (propylene imine) dendrimers*, *Cellulose*, 20 (6), 3079-3091, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0059-4>.
27. Taherkhani, A., Hasanzadeh, M., *Durable flame retardant finishing of cotton fabrics with poly (amidoamine) dendrimer using citric acid*, *Mater. Chem. Phys.*, 219, 425-432, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.058>.
28. Borkowski, T., Subik, P., Trzeciak, A.M., Wolowiec, S., *Palladium (0) deposited on PAMAM dendrimers as a catalyst for C-C cross coupling reactions*, *Molecules*, 16 (1), 427-441, 2011. <https://doi.org/10.3390/molecules16010427>.
29. Harifi, T., Montazer, M., *Past, present and future prospects of cotton cross-linking: New insight into nano particles*, *Carbohydr. Polym.*, 88 (4), 1125-1140, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.017>.
30. Goossen, L.J., Ohlmann, D.M., Lange, P.P., *The thermal amidation of carboxylic acids revisited*, *Synthesis*, 1, 160-164, 2009. <https://doi.org/10.1055/s-0028-1083277>.
31. Genas, M., *Hypophosphorous acid and hypophosphites as catalyzers of condensation of monoamino monocarboxylic acids*, US2564001A, 1951.
32. Klemm, D., *Comprehensive cellulose chemistry: Functionalization of cellulose*, John Wiley, New Jersey, 1998. <https://doi.org/10.1002/3527601937>.
33. Yang, C.Q., Chen, D., Guan, J., He, Q., *Cross-linking cotton cellulose by the combination of maleic acid and sodium hypophosphate. 1. Fabric wrinkle resistance*,

- Ind. Eng. Chem. Res., 49 (18), 8325-8332, 2010. <https://doi.org/10.1021/ie1007294>.
34. Pavia. D.L. Introduction to spectroscopy. Cengage India Private Limited, India, 2015.
35. Salimpour Abkenar, S., Malek, R.M.A., Preparation, characterization, and antimicrobial property of cotton cellulose fabric grafted with poly (propylene imine) dendrimer, Cellulose, 19 (5), 1701-1714, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9744-y>.
36. Vecher, A.A., Es'kov, V.M., Zhuikova, T.N., Zaichikov, S.G., Zak, V.S., Kurnevich, G.I., Skoropanov, A.S., Investigation of the thermal decomposition of a viscose fiber in the presence of several additives by means of IR spectroscopy, J. Appl. Spectrosc., 38, 586-589, 1983. <https://doi.org/10.1007/BF00658794>.
37. Venkateswaran, R., Babu, S., Sukesh Kumar, S., Aravindakshan Pillai, M., Vishnu Sharma, P., Thermal decomposition of viscose rayon in the presence of inorganic additives. A kinetic study, J. Appl. Polym. Sci., 41 (11-12), 2783-2811, 1990. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070411123>
38. Horacek, H., Granber, R., Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds, Polym. Degrad. Stab., 54 (2-3), 205-215, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00045-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00045-6).
39. Alongi, J., Malucelli, G., Thermal stability, flame retardancy and abrasion resistance of cotton and cotton-linen blends treated by sol-gel silica coatings containing alumina micro-or nano-particles, Polym. Degrad. Stab., 98 (8), 1428-1438, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.002>.
40. Lu, Y., Tang, C.Q., Fabric yellowing caused by citric acid as a cross linking agent for cotton, Text. Res. J., 69 (9), 685-690, 1999. <https://doi.org/10.1177/004051759906900909>.
41. Zhang, F., Chen, Y., Lin, H., Wang, H., Zhao, B., HBP-NH<sub>2</sub> grafted cotton fiber: preparation and salt-free dyeing properties, Carbohydr. Polym., 74 (2), 250-256, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.02.006>
42. Ghaderi, A., Mostahfezian, A., Saleh Ahmadi, M., Investigation of the effect of fabric physical parameters on its objective and subjective drape, JTST, 12 (2), 1-13, 2023. <https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1.21517162.1402.12.2.1>.