

(OPEN ACCESS)

Comparison of the properties of nitrocellulose obtained from alphacellulose and cellulose nanofibers

Noureddin Nazarnejad^{1*}, Mehran Parastar² and Mehran Sinki³

1*-Corresponding author, associate professor, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran, Email: nazarnzad91@gmail.com

2-Ph.D. student, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

3-B.Sc., Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

Article Info	ABSTRACT
Article type: Full Length Research Paper	Background and Objectives: Nitrocellulose, a key cellulose derivative, is widely used in various industries such as explosives, polymeric coatings, photographic films, pharmaceuticals, and biomedical applications due to its high reactivity, solubility in organic solvents, film-forming capability, and controlled combustibility. The applied properties of nitrocellulose are highly dependent on the nature of the cellulose raw material and the nitration conditions. Traditionally, high-purity alpha-cellulose has used as the standard precursor for nitrocellulose production. However, the emergence of cellulose nanofibers (CNF), at nanoscale dimensions, high surface area, and enhanced reactivity, has opened new opportunities for producing modified nitrocellulose with advanced functionalities. Given the fundamental structural differences between alpha-cellulose and nanofibers, investigating how the source material affects the chemical, physical, and thermal properties of nitrocellulose is of significant interest. The aim of this study is to systematically compare nitrocellulose produced from alpha-cellulose and cellulose nanofibers and to evaluate their performance under various nitration conditions.
Article history: Received: 10 July 2025 Revised: 29 October 2025 Accepted: 16 November 2025 Published online: 19 December 2025	Materials and Methods: Alpha-cellulose was extracted from wheat straw through acid pre-extraction, soda-anthraquinone pulping, TCF bleaching and final sodium hydroxide (17.5%) extraction. Commercial cellulose nanofibers with diameters of 10–50 nm were used. The nitration process was carried out using a nitric acid–sulfuric acid mixture (3:1 v/v) at 30°C for 45 minutes. Three concentrations of nitric acid (20, 40, and 80 mL) were used to examine the effect of nitration intensity. After the reaction, all samples were thoroughly washed and dried. The resulting nitrocellulose samples were evaluated in terms of degree of substitution (DS), viscosity, degree of polymerization (DP), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and burning rate.
Keywords: Thermal stability, degree of substitution, surface reactivity, burning rate, modified cellulose, nanostructure.	Results: The nitrocellulose derived from alpha-cellulose (NC) exhibited a higher degree of substitution (DS) compared to that obtained from cellulose nanofibers (NNC). In the NC samples, the DS increased from 1.151 at 20 mL

nitric acid concentration to 1.454 at 80 mL, while in the NNC samples, the DS values ranged between 1.088 and 1.182. The viscosity of NC decreased from 359.8 cP to 325.9 cP with increasing acid concentration, whereas the viscosity of NNC samples could not be measured due to their plastic-like behavior. The degree of polymerization (DP) of NC decreased from 311 at low acid concentration to 279 at higher concentration. FTIR spectroscopy revealed a reduction in the absorption intensity of O–H bands within the range of 3200–3600 cm^{-1} and an increase in the intensity of nitro group bands between 1250–1650 cm^{-1} . Thermogravimetric analysis (TGA) indicated higher thermal stability for NNC, as its main decomposition temperature shifted from 200–230 °C in NC to 240–270 °C in NNC. In the burning rate test, NC samples burned faster, with an average rate of 2.8 mm/s compared to 1.9 mm/s for NNC, demonstrating the higher reactivity and flammability of alpha-cellulose-based nitrocellulose.

Conclusion: The type of cellulose precursor plays a critical role in determining the final properties of nitrocellulose. Nitrocellulose prepared from alpha-cellulose, due to its uniform structure and greater accessibility of hydroxyl groups, exhibited higher degrees of substitution and faster burning rates, making it suitable for explosive and coating applications. In contrast, cellulose nanofibers, owing to their nanoscale architecture and larger surface area, produced nitrocellulose with enhanced thermal stability and controlled reactivity, suitable for safer and more advanced uses. These findings can contribute to the optimization of nitrocellulose synthesis and the design of innovative materials for emerging applications in energy, biomedicine, and advanced composites.

Cite this article: Nouredin Nazarnejad, Mehran Parastar, Mehran Sinki. 2025. Comparison of the properties of nitrocellulose obtained from alphacellulose and cellulose nanofibers. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 40(4), 361-377. DOI: <http://doi.org/10.22092/ijwpr.2025.369859.1808>



Copyright: © 2025 by the authors. This is an open access, peer-reviewed article published by Research Institute of Forests and Rangelands (<http://ijwpr.areeo.ac.ir/>) and distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

مقایسه ویژگی‌های نیتروسولولز بدست آمده از آلفاسولولز و نانوالیاف سلولز

نورالدین نظرنژاد^{۱*}، مهران پرستار^۲ و مهران سینکی^۳

^{۱*} - نویسنده مسئول و دانشیار دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران، پست الکترونیک: nazarnezhad91@gmail.com

دانشجوی دکتری دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

^۳ - دانشجوی کارشناسی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی - پژوهشی	سابقه و هدف: نیتروسولولز، یکی از مشتقات مهم سلولز، به دلیل ویژگی‌هایی مانند واکنش‌پذیری بالا، قابلیت انحلال در حلال‌های آلی، توانایی تشکیل فیلم و اشتعال‌پذیری کنترل‌شده، در صنایع مختلف مانند تولید مواد منفجره، پوشش‌های پلیمری، فیلم‌های عکاسی، داروسازی و زیست پزشکی کاربرد گسترده‌ای دارد. خواص نهایی نیتروسولولز تا حد زیادی به ماهیت ماده اولیه سلولزی و شرایط فرایند نیتراسیون وابسته است. در دهه‌های گذشته، آلفاسولولز با خلوص بالا، به‌عنوان ماده اولیه استاندارد برای سنتز نیتروسولولز شناخته شده است، اما ظهور نانوالیاف سلولز به‌ویژه نانوالیاف سلولز (CNF) با ساختار نانومتری، سطح ویژه بالا و واکنش‌پذیری بیشتر، افق جدیدی را در توسعه نیتروسولولزهای اصلاح‌شده گشوده است. با توجه به تفاوت‌های ساختاری اساسی بین آلفاسولولز و نانوالیاف سلولز، بررسی اثر نوع ماده اولیه بر ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و حرارتی نیتروسولولز از اهمیت بالایی برخوردار است. هدف این پژوهش، مقایسه سیستماتیک نیتروسولولزهای تولیدشده از آلفاسولولز و نانوالیاف سلولز و تحلیل دقیق عملکرد آن‌ها در شرایط مختلف نیتراسیون است.
تاریخچه مقاله: تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۱۹ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۸/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۲۵ تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۹/۲۸	مواد و روش‌ها: آلفاسولولز از کاه گندم، پس از انجام پیش‌تصفیه اسیدی، خمیر سازی فرایند پخت سودا-آنتراکینون، رنگبری با دی اکسید کلر و نهایتاً استفاده از هیدروکسید سدیم ۱۷/۵٪ جهت حذف همی سلولوزهای باقیمانده به دست آمد. نانوالیاف سلولز با قطر ۵۰-۱۰ نانومتر به‌صورت تجاری تهیه شد. فرایند نیتراسیون با استفاده از مخلوط اسید نیتریک و اسیدسولفوریک با نسبت حجمی ۳:۱ و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ دقیقه انجام شد. سه سطح غلظت اسید نیتریک (۲۰، ۴۰ و ۸۰ میلی‌لیتر) برای بررسی اثر شدت نیتراسیون در نظر گرفته شد. پس از واکنش، محصولات به‌دقت شست‌وشو و خشک شدند. سپس ویژگی‌هایی مانند درجه استخلاف (DS)، ویسکوزیته، درجه پلیمریزاسیون (DP)، طیف‌سنجی FTIR، پایداری حرارتی به روش TGA و سرعت سوختن نانوساختار.
واژه‌های کلیدی: پایداری حرارتی، درجه استخلاف، واکنش‌پذیری سطح، سرعت سوختن، سلولز اصلاح‌شده، نانو ساختار.	نتایج: نیتروسولولز حاصل از آلفاسولولز (NC) در مقایسه با نیتروسولولز نانوالیاف سلولز (NNC) درجه استخلاف بالاتری داشت. در NC، مقدار DS از ۱/۱۵۱ در غلظت ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک به ۱/۵۴ در ۸۰ میلی‌لیتر افزایش یافت، درحالی‌که در NNC مقدار DS بین ۱/۰۸۸ تا ۱/۱۸۲ متغیر بود. ویسکوزیته NC از ۳۵۹/۸ به ۳۲۵/۹ سانتی‌پواز با افزایش غلظت اسید کاهش یافت، درحالی‌که در نمونه‌های NNC به دلیل رفتار پلاستیکی، اندازه‌گیری ممکن نبود. درجه پلیمریزاسیون (DP) در NC از ۳۱۱ در غلظت پایین اسید به ۲۷۹ در غلظت بالا کاهش یافت. طیف‌سنجی FTIR کاهش جذب باندهای O-H در محدوده $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ و افزایش شدت باندهای نیترو در $1250-1650\text{ cm}^{-1}$ را نشان داد. تحلیل گرموزسنجی (TGA) بیانگر پایداری حرارتی بالاتر NNC بود، به‌طوری‌که دمای تجزیه اصلی آن از $200-230^\circ\text{C}$ به $240-270^\circ\text{C}$ در NNC افزایش یافت. در آزمون سرعت سوختن، نمونه‌های NC با میزان متوسط $2/8\text{ mm/s}$ سریع‌تر از NNC با نرخ $1/9\text{ mm/s}$ سوختند که بیانگر واکنش‌پذیری و اشتعال‌پذیری بیشتر نیتروسولولز آلفاسولولز است.

نتیجه‌گیری: نوع ماده اولیه سلولزی، تأثیر تعیین‌کننده‌ای بر خواص نهایی نیتروسلولز دارد. نیتروسلولزهای تهیه‌شده از آلفاسلولز، به دلیل ساختار یکنواخت‌تر و دسترسی آسان‌تر گروه‌های هیدروکسیل، درجه استخلاف و نرخ سوختن بالاتری دارند که آن‌ها را برای کاربردهای انفجاری و پوششی مناسب می‌سازد. در مقابل، نانوالیاف سلولز به دلیل ساختار نانومتری، سطح تماس بیشتر و رفتار پیچیده‌تر، نیتروسلولزی با پایداری حرارتی بهتر و واکنش‌پذیری کنترل‌شده تولید می‌کند که برای کاربردهای ایمن‌تر و دقیق‌تر مناسب است. این یافته‌ها می‌توانند به بهینه‌سازی تولید نیتروسلولز و توسعه کاربردهای نوآورانه در حوزه انرژی، زیست پزشکی و کامپوزیت‌های پیشرفته کمک شایانی کنند.

استناد: نورالدین نظرنژاد، مهران پرستار و مهران سینکی. ۱۴۰۴. مقایسه ویژگی‌های نیتروسلولز به دست آمده از آلفاسلولز و نانو الیاف

سلولز. نشریه تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران، ۴۰(۴)، ۳۷۷-۳۶۱. DOI: <http://doi.org/10.22092/ijwpr.2025.369859.1808>

مقدمه

نیتروسلولز، مشتقی کلیدی از سلولز، به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مناسب، از جمله واکنش‌پذیری بالا، انحلال‌پذیری در حلال‌های آلی و توانایی تشکیل فیلم، در صنایع متنوعی مانند مواد منفجره، پوشش‌ها، فیلم‌های عکاسی و مواد زیست پزشکی کاربرد گسترده‌ای دارد (Morris et al., 2023). این ماده از طریق نیتراسیون سلولز با اسید نیتریک یا مخلوط اسیدهای نیترات‌کننده تولید می‌شود و خواص آن، مانند درجه نیتراسیون و ویسکوزیته، به ماده اولیه سلولزی وابسته است (Amelia et al., 2024). کیفیت نیتروسلولز به ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی ماده اولیه بستگی دارد که می‌تواند بر عملکرد محصول نهایی در کاربردهای صنعتی اثر بگذارد (Khalid et al., 2021). به طور سنتی، آلفاسلولز، استخراج‌شده از منابع طبیعی مانند چوب یا پنبه با خلوص بالا، به دلیل ساختار یکنواخت و درجه پلیمریزاسیون بالا، ماده اولیه اصلی برای تولید نیتروسلولز بوده است (Trache et al., 2020). تولید نیتروسلولز به طور سنتی با نیتراسیون سلولز گیاهی انجام می‌شود، اما روش‌های جدیدی با استفاده از سلولز باکتریایی نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند (Sun et al., 2010). پیشرفت‌های اخیر در نانو تکنولوژی، نانو الیاف سلولز، به ویژه نانوالیاف سلولز (Cellulose Nanofibers (CNFs))، را به عنوان جایگزینی نویدبخش معرفی کرده که ویژگی‌های ساختاری و عملکردی

متمایزی ارائه می‌دهد (Tahir et al., 2022). سلولز، فراوان‌ترین بیوپلیمر طبیعی، پلی ساکاریدی خطی است که از واحدهای D-گلوکز با پیوندهای β -1,4 تشکیل شده و ساختاری بلوری دارد که با پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی پایدار می‌شود (Moon et al., 2011). این ساختار سلسله‌مراتبی، از میکروفیبریل‌ها تا الیاف ماکروسکوپی، چارچوبی مقاوم برای اصلاح شیمیایی و تولید مشتقاتی مانند نیتروسلولز فراهم می‌کند (Klemm et al., 2011). آلفاسلولز، با درجه پلیمریزاسیون بالا و محتوای ناچیز همی سلولز و لیگنین، به دلیل یکنواختی و دسترسی‌پذیری به معرف‌های شیمیایی، برای تولید نیتروسلولز مناسب است (Trache et al., 2020). فرایند نیتراسیون، گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره سلولز را با گروه‌های نیترات جایگزین می‌کند و ماده‌ای با درجات مختلف استخلاف (Degree of Substitution (DS)) تولید می‌کند که بر انحلال‌پذیری، ویسکوزیته، و اشتعال‌پذیری اثر می‌گذارد (Morris et al., 2023). یکنواختی ساختاری آلفاسلولز، نتایج نیتراسیون را قابل پیش‌بینی کرده و آن را برای کاربردهای سنتی مانند لاک‌ها، باروت‌های بدون دود و فیلم‌های سلولئید ایدئال می‌سازد (Amelia et al., 2024). در مقابل، نانو الیاف سلولز، به ویژه نانوالیاف سلولز، با ابعاد نانومتری (قطر ۵ تا ۵۰ نانومتر و طول در مقیاس میکرومتر) و سطح ویژه بالا، امکانات جدیدی در

استخراج آلفاسلولز

کاه گندم ابتدا خرد و به قطعات کوچک (۲-۳ میلی متر) تبدیل شد. سپس، با استفاده از محلول اسیدسولفوریک رقیق (۱ درصد، w/v) در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت تحت پیش‌استخراج اسیدی قرار گرفت تا ناخالصی‌ها و همی سلولز حذف شوند. پس از شست‌وشو و خنثی‌سازی، ماده جامد با فرایند پخت سودا-آنتراکینون (۱۰ NaOH) درصد، آنتراکینون ۰/۱ درصد، نسبت مایع به جامد ۱:۱۰) در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه فراوری شد. دی اکسید کلر طی توالی D_0ED_1 رنگبری و سپس با هیدروکسید سدیم ۵/۱۷ درصد تیمار شد تا آلفاسلولز با خلوص بالا ($\geq 95\%$) به دست آید (Karami et al., 2017).

آماده‌سازی نانو الیاف سلولز

نانو الیاف سلولز خریداری شده به صورت ژل با مشخصات استاندارد (قطر نانوالیاف ۵۰-۱۰ نانومتر)، مستقیماً استفاده شد. پیش از نیتراسیون، نانو الیاف سلولز با آب دی‌یونیزه شست‌وشو و در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا هرگونه ناخالصی سطحی حذف شود.

فرایند نیتراسیون

نیتراسیون آلفاسلولز و نانو الیاف سلولز با استفاده از مخلوط نیترات کننده شامل اسید نیتریک و اسیدسولفوریک انجام شد. برای هر آزمایش، ۵ گرم نمونه خشک (آلفاسلولز یا نانو الیاف سلولز) با مقادیر مختلف اسید نیتریک (۲۰، ۴۰، و ۸۰ میلی لیتر) و اسیدسولفوریک (با نسبت حجمی ۳:۱ به اسید نیتریک) در یک ظرف شیشه‌ای مخلوط شد. واکنش در دمای ثابت ۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۵ دقیقه انجام گردید و مخلوط به صورت دستی با استفاده از یک میله شیشه‌ای هم زده شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط بلافاصله با آب دی‌یونیزه سرد (۴ درجه سانتی گراد) رقیق شد و محصول چندین بار شست‌وشو گردید تا اسیدهای اضافی حذف شوند و pH به حدود ۷ برسد. نیترو سلولز حاصل NC

مواد سلولزی ایجاد کرده است (Trache et al., 2020). نانو سلولز از طریق فرایندهای مکانیکی، شیمیایی، یا آنزیمی تولید می‌شود، که مناطق آمورف میکروفیبریل‌ها را حذف کرده و نواحی بلوری را حفظ می‌کند (Nasir et al., 2017). سطح ویژه بالا و گروه‌های هیدروکسیل در دسترس نانو الیاف سلولز، واکنش‌پذیری آن را افزایش داده و نیتراسیون با بازدهی بیشتری را نسبت به آلفاسلولز فراهم می‌کند (Saito et al., 2023). همچنین، مورفولوژی نانو الیاف سلولز می‌تواند ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی برتری به نیترو سلولز ببخشد، که برای کاربردهای پیشرفته مانند کامپوزیت‌های سبک، غشاهای زیست سازگار، و مواد ذخیره انرژی مناسب است (Budaeva et al., 2019). هدف این مطالعه مقایسه خواص نیترو سلولز حاصل از آلفاسلولز و نانو الیاف سلولز است که از نیاز به بهینه‌سازی فرایندهای تولید نیترو سلولز سرچشمه می‌گیرد. این مقایسه با تأکید بر خصوصیات ساختاری، شیمیایی و مکانیکی نیترو سلولز و بررسی پتانسیل نانو الیاف سلولز در بهبود عملکرد نیترو سلولز انجام می‌شود.

مواد و روش‌ها

آلفاسلولز مورد استفاده در این پژوهش از کاه گندم استخراج شد. فرایند استخراج شامل پیش‌استخراج اسیدی، پخت سودا-آنتراکینون و سفیدسازی بود. نانو الیاف آلفاسلولز به صورت تجاری از شرکت Sigma-Aldrich با مشخصات نانوالیاف سلولز (قطر ۱۰-۵۰ نانومتر، خلوص $\geq 98\%$) خریداری شد. اسید نیتریک (HNO_3)، خلوص ۶۵ درصد و اسیدسولفوریک (H_2SO_4)، خلوص ۹۸ درصد به عنوان معرف‌های نیتراسیون از شرکت مرک (Merck, Germany) تأمین شدند. سایر مواد شیمیایی، شامل سود سوزآور (NaOH)، آنتراکینون، و محلول‌های سفیدکننده (هیدروژن پراکسید، H_2O_2)، از تأمین‌کنندگان معتبر تهیه شدند. آب دی‌یونیزه در تمامی مراحل آزمایش برای شست‌وشو و آماده‌سازی محلول‌ها استفاده شد.

قرص KBr تهیه شده و در محدوده موجی ۴۰۰-۴۰۰۰ سانتی‌متر^{-۱} با رزولوشن ۴ سانتی‌متر^{-۱} اسکن شدند.

آنالیز حرارتی (TGA)

تحلیل گرماوزن‌سنجی (TGA) برای بررسی پایداری حرارتی نیتروسولوز با دستگاه TGA Q500 (TA Instruments) انجام شد. نمونه‌ها (۵-۱۰ میلی‌گرم) تحت اتمسفر نیتروژن با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد آنالیز شدند.

سرعت سوختن

سرعت سوختن نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D635 تعیین شد (ASTM International, 2022). در این راستا سرعت سوختن نیتروسولوز در یک محفظه احتراق استاندارد تحت فشار اتمسفری و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها به صورت نوارهای استاندارد (۱۰ × ۲ × ۰/۵ سانتی‌متر) آماده شده و زمان سوختن کامل با کرومومتر دقیق ثبت شد. سرعت سوختن به صورت فاصله تقسیم بر زمان (mm/s) محاسبه گردید.

نتایج

آنالیز آماری

داده‌های به دست آمده از نمونه‌ها برای درجه پلیمریزاسیون (DP)، درجه استخلاف (DS) و ویسکوزیته تحت آنالیز واریانس (ANOVA) قرار گرفتند. نتایج نشان داد که تفاوت بین نمونه‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد از نظر آماری معنی‌دار است. همچنین گروه‌بندی دانکن در جدول‌ها مشخص شده و قابل مشاهده است، که نشان می‌دهد فرایند اعمال شده بر نمونه‌ها (نیتراسیون با مقادیر مختلف اسید نیتریک) منجر به تفاوت معنادار در درجه پلیمریزاسیون، درجه استخلاف و ویسکوزیته آن‌ها شده است.

درجه استخلاف

در جدول ۱، درجه جانشینی (DS) برای نمونه‌های مختلف نیتروسولوز و نانو نیتروسولوز که تحت تیمار با مقادیر متفاوتی از اسید نیتریک قرار گرفته‌اند، بررسی شد. نمونه‌های

برای آلفاسولوز و NNC برای نانو الیاف سلولز نام‌گذاری شد و در آن در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

روش‌های آنالیز

برای تجزیه و تحلیل آماری این پژوهش از نرم‌افزار SPSS استفاده شد و داده‌ها به صورت آزمایش‌های فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از تکنیک تجزیه واریانس مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن انجام گرفت.

درجه استخلاف (DS)

درجه استخلاف نیتروسولوز با استفاده از روش تیتراسیون قلیایی مطابق با استاندارد ASTM D4795 تعیین شد (ASTM International, 1994). نمونه‌های خشک شده (۰/۵ گرم) در محلول اتانول/آب (۷۰:۳۰) حل شده و با محلول استاندارد سود سوزآور (۰/۱ مولار) تیتراژ شدند. DS بر اساس معادله زیر محاسبه شد.

$$DS = \frac{162 \times M \times V}{W - (45 \times M \times V)}$$

که در آن M نرمالیه محلول NaOH، V حجم محلول مصرف شده (لیتر)، و W جرم نمونه (گرم) است.

ویسکوزیته

ویسکوزیته نیتروسولوز با استفاده از ویسکومتر اوستوالد در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در محلول استون (۵ w/v) درصد) اندازه‌گیری شد.

درجه پلیمریزاسیون (DP)

درجه پلیمریزاسیون با استفاده از رابطه ویسکوزیته ذاتی و جرم مولکولی محاسبه شد.

آنالیز FTIR

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای شناسایی گروه‌های عاملی نیتروسولوز با دستگاه PerkinElmer Spectrum 100 انجام شد. نمونه‌ها به صورت

دار شده (NC) منجر به افزایش مقدار DS شد، به طوری که مقدار DS از ۱/۱۵۱ در NC 20 به ۱/۴۷۷ در NC 40 و ۱/۵۴ در NC 80 افزایش یافت. این روند نشان می دهد که افزایش اسید نیتریک موجب افزایش میزان نیتروژن دار شدن سلولز می شود.

مورد آزمایش شامل سلولز (C) و نانو الیاف سلولز (NC) به عنوان مواد اولیه و نمونه های نیتروژن دار شده با مقادیر ۲۰، ۴۰ و ۸۰ سی سی اسید نیتریک بودند. نتایج نشان داد که مقدار DS در نمونه های اولیه سلولز و نانو الیاف سلولز برابر با صفر است، که بیانگر عدم نیتروژن دار بودن آن ها در حالت اولیه است. افزایش میزان اسید نیتریک در نمونه های سلولز نیتروژن

جدول ۱ - محاسبه مقدار درجه استخلاف (DS)

Table 1- Calculation of the degree of substitution (DS) value

Sample name	DS (cP)
C	0(c)
NC 20	1.151(a)
NC 40	1.477(a)
NC 80	1.541(a)
NC	0(c)
NNC 20	1.109(b)
NNC 40	1.088(ab)
NNC 80	1.182(b)

است. همچنین، ویسکوزیته نمونه نیتروسلولزی که تحت فرایند نیتروژن دهی قرار نگرفته، ۷۶۸/۸ سانتی پواز بوده که از مقادیر نمونه های نیتروژن دار شده بیشتر است. در مورد نمونه های نانو نیترو سلولز در هنگام آزمون ویسکوزیته، به دلیل تغییرات فیزیکی ایجاد شده در حلال آزمایش و عدم انحلال، امکان اندازه گیری ویسکوزیته وجود نداشته است.

ویسکوزیته نتایج جدول ۲ نشان می دهد که ویسکوزیته نمونه سلولزی اولیه ۱۰۲۶/۲۵ سانتی پواز بوده است. پس از نیتروژن دهی، این مقدار به طور قابل توجهی کاهش یافته، به طوری که در نمونه های تیمار شده با ۲۰، ۴۰ و ۸۰ سی سی اسید نیتریک به ترتیب به ۳۹۵/۸۴، ۳۳۴/۵۹ و ۳۲۵/۸۶ سانتی پواز رسیده

جدول ۲ - محاسبه مقدار ویسکوزیته

Table 2- Calculation of the viscosity value

Sample name	viscosity
C	1026.25(a)
NC 20	359.84(c)
NC 40	334.59(c)
NC 80	325.86(b)
NC	768.8(c)
NNC 20	-
NNC 40	-
NNC 80	-

درجه پلیمریزاسیون (DP)

جدول ۳ نتایج مربوط به درجه پلیمریزاسیون (DP) نمونه‌ها را نشان می‌دهد، همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار DP نمونه سلولزی اولیه برابر با ۹۶۶/۶۵ بوده است. پس از انجام فرایند نیتروژن‌دهی، DP در نمونه‌های نیترو سلولز کاهش یافته و از ۳۱۴/۳۴ در نمونه نیتروژن‌دار شده با ۲۰

سی‌سی اسید نیتریک به ۲۸۷/۷۸ در نمونه نیتروژن دار شده با ۴۰ سی‌سی و در نهایت به ۲۷۹/۶۷ در نمونه نیتروژن دار شده با ۸۰ سی‌سی کاهش یافته است. از سوی دیگر، مقدار DP نمونه نیتروسولوزی که تحت فرایند نیتراسیون قرار نگرفته، ۷۰۷/۳۹ می‌باشد.

جدول ۳ محاسبه مقدار درجه پلیمریزاسیون DP

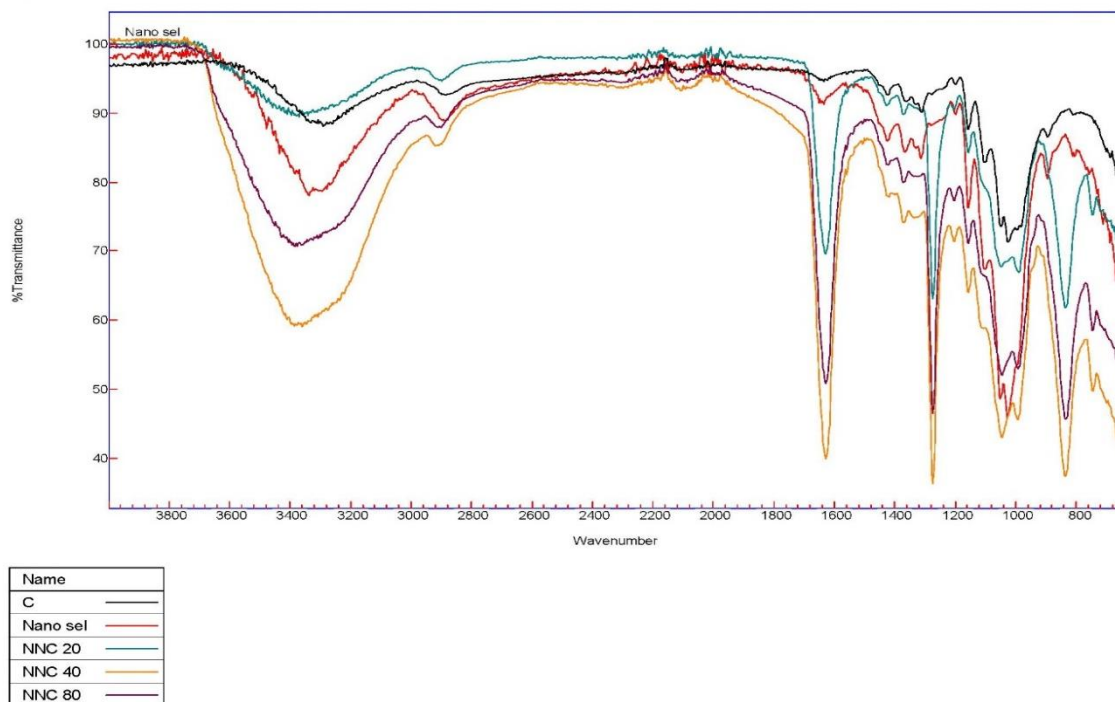
Table 3 Calculation of the degree of polymerization (DP) value

Sample name	DP
C	966.65(a)
NC 20	311.34(c)
NC 40	287.78(c)
NC 80	279.67(b)
NC	707.39(c)
NNC 20	-
NNC 40	-
NNC 80	-

طیف زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

نمودار ارائه شده در شکل ۱ طیف FTIR مربوط به نمونه‌های سلولز، نانو الیاف سلولز و نیترونانو الیاف سلولز را نشان می‌دهد که برای بررسی تغییرات ساختاری ناشی از فرایند نیتراسیون تهیه شده‌اند. در این نمودار، پیک جذب در ناحیه $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ در نمونه‌های سلولز و نانو الیاف سلولز مشاهده می‌شود که در نمونه‌های نیترونانو الیاف سلولز (NNC 80، NNC 40، NNC 20) کاهش یافته است. همچنین، باندهای مشخصی در نواحی $1290-1250\text{ cm}^{-1}$ و $1650-1630\text{ cm}^{-1}$ در طیف نمونه‌های نیترونانو الیاف سلولز ظاهر شده‌اند که شدت آن‌ها به‌ویژه در نمونه NNC 80

افزایش یافته است. در ناحیه $1200-900\text{ cm}^{-1}$ نیز تغییراتی در باندهای مربوط به پیوندهای C-O-C مشاهده می‌شود. علاوه بر این، در ناحیه $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ تغییراتی در شدت باندهای C-H گزارش شده است. مقایسه طیف نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه نانو الیاف سلولز نسبت به سلولز دارای تغییراتی در شدت گروه‌های هیدروکسیل و پیوندهای C-O-C است و در نمونه‌های نیترونانو الیاف سلولز نیز افزایش باندهای مربوط به گروه‌های نیترو دیده می‌شود. بیشترین شدت این باندها در نمونه NNC 80 مشاهده شده است.

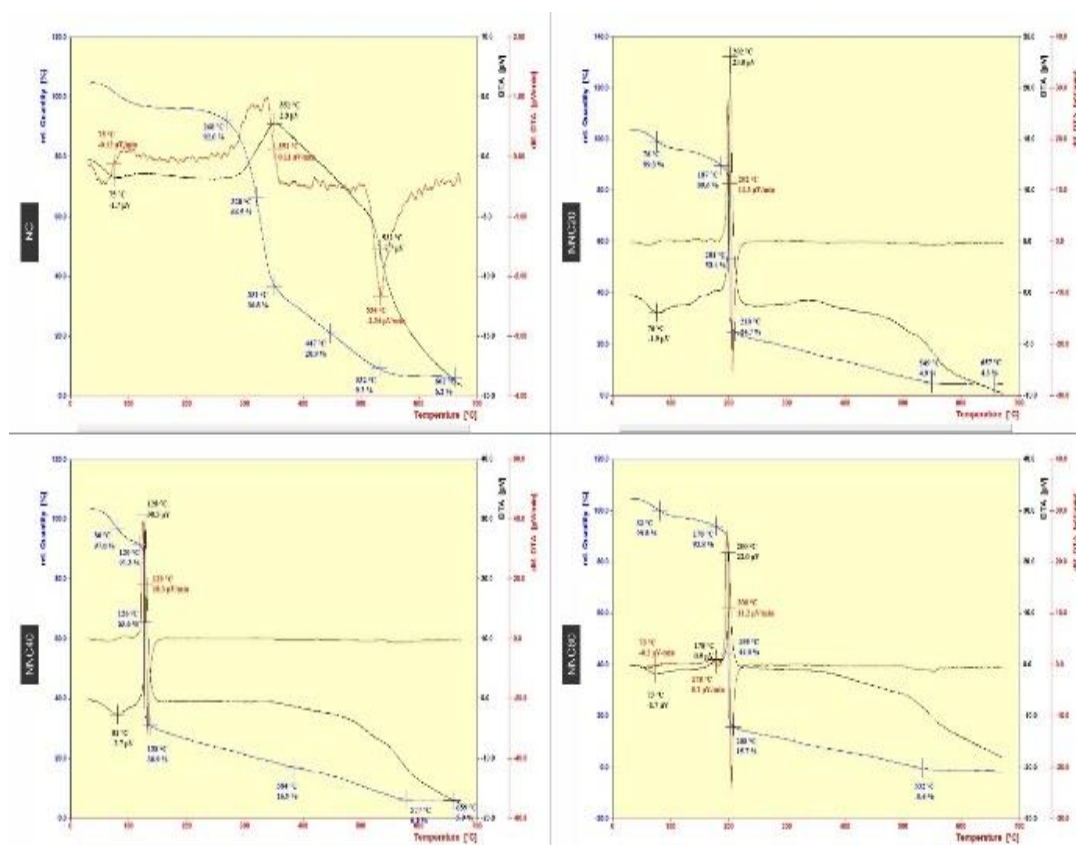


شکل ۱ طیف زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

Figure 1 Fourier transform infrared spectrum (FTIR)

اولیه گرما وزن سنجی (TGA) شکل ۲ آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) نمونه‌های مختلف نانو الیاف سلولز (NC) و نیترونانو الیاف سلولز (NNC) با غلظت‌های متفاوت اسید نیتریک را نشان می‌دهد. در نمونه NC، چند مرحله افت وزنی مشاهده شده است که افت وزن اولیه در محدوده دمایی ۷۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و افت وزن اصلی در محدوده ۳۰۰-۳۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است. در دماهای ۴۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز کاهش وزنی نهایی گزارش شده است. در نمونه NNC20، افت وزن اولیه مشابه NC و افت وزن اصلی در محدوده ۲۰۰-۲۴۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است. در نمونه NNC40، درجه سانتی‌گراد رخ داده است. در نمونه NNC80، کاهش وزنی شدید در بازه ۱۷۰-۲۳۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده و کمترین میزان باقیمانده جامد در دماهای بالا ثبت شده است. مقایسه نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسید نیتریک، دمای تجزیه اصلی کاهش یافته و شدت و سرعت افت وزن افزایش یافته است.

آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) شکل ۲ آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) نمونه‌های مختلف نانو الیاف سلولز (NC) و نیترونانو الیاف سلولز (NNC) با غلظت‌های متفاوت اسید نیتریک را نشان می‌دهد. در نمونه NC، چند مرحله افت وزنی مشاهده شده است که افت وزن اولیه در محدوده دمایی ۷۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و افت وزن اصلی در محدوده ۳۰۰-۳۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است. در دماهای ۴۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز کاهش وزنی نهایی گزارش شده است. در نمونه NNC20، افت وزن اولیه مشابه NC و افت وزن اصلی در محدوده ۲۰۰-۲۴۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است. در نمونه NNC40، درجه سانتی‌گراد رخ داده است. در نمونه NNC80، کاهش وزنی شدید در بازه ۱۷۰-۲۳۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده و کمترین میزان باقیمانده جامد در دماهای بالا ثبت شده است. مقایسه نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسید نیتریک، دمای تجزیه اصلی کاهش یافته و شدت و سرعت افت وزن افزایش یافته است.

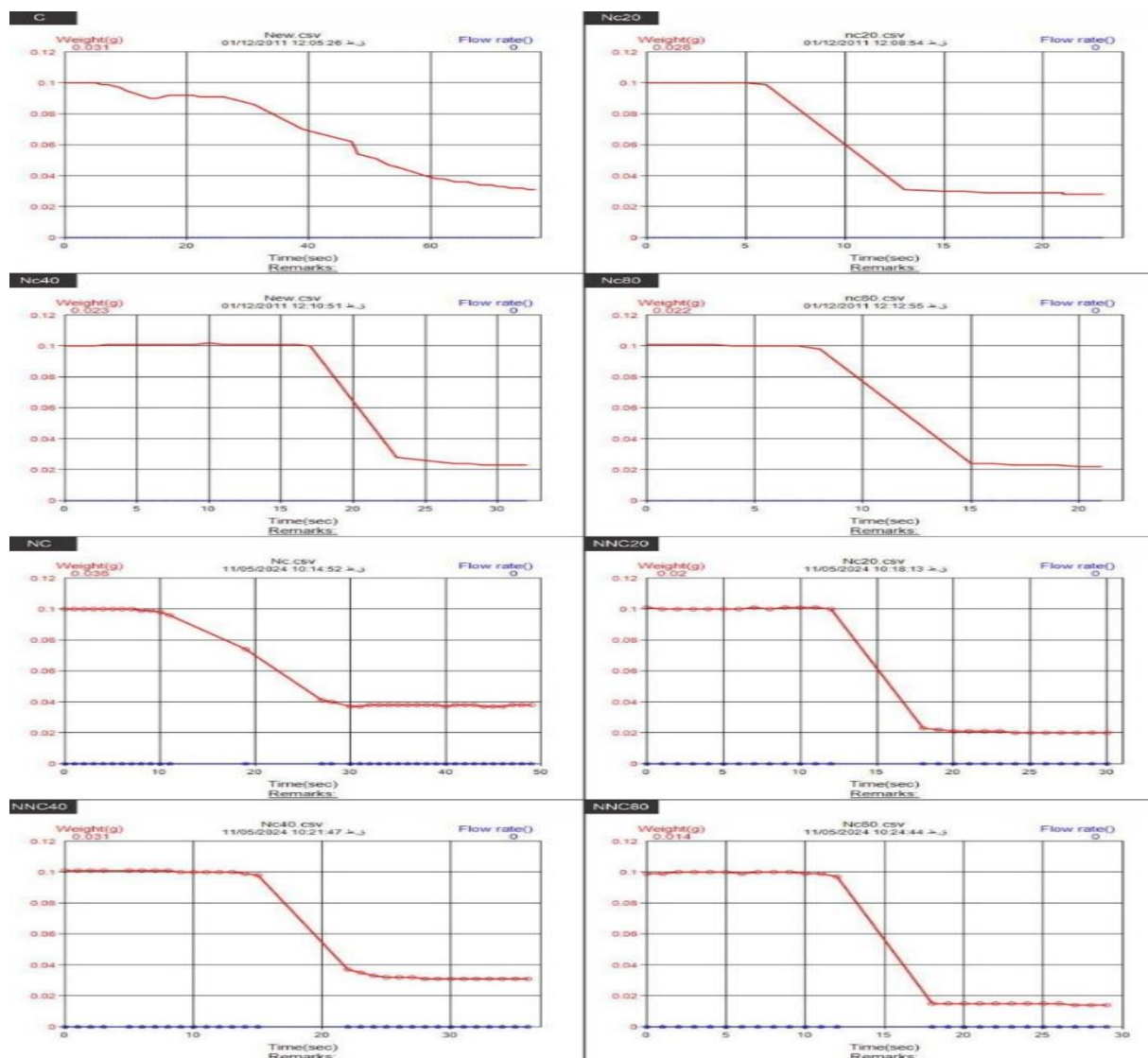


شکل ۲- آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) نمونه‌ها: NC نانوسلولز، NNC20/40/80 نانو نیتروسلولز با ۲۰/۴۰/۸۰ سی سی اسید نیتریک
Figure 2. Thermogravimetric analysis (TGA) of the samples: C, cellulose; NC, nanocellulose; NC20, NC40, NC80, nitrated cellulose with 20, 40, and 80 cc nitric acid; NNC20, NNC40, NNC80, nitrated nanocellulose with 20, 40, and 80 cc nitric acid.

و NC80، کاهش وزن در مدت زمان کوتاه و به صورت ناگهانی اتفاق افتاده است. در مقابل، نمونه‌های NNC20 و NNC40 کاهش وزن آهسته تری داشته و زمان تخریب آن‌ها طولانی‌تر بوده است. در نمونه NNC80 نیز کاهش وزن به صورت تدریجی تری نسبت به NC80 رخ داده است. مقایسه کلی نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسید، میزان تخریب حرارتی افزایش یافته و زمان سوختن کاهش یافته است. همچنین، نمونه‌های NNC در مقایسه با NC پایداری حرارتی بیشتری از خود نشان داده‌اند.

محاسبه سرعت سوختن

شکل ۳ آزمون نرخ سوختن طبق استاندارد ASTM D635 را برای ارزیابی رفتار حرارتی و پایداری نیتروسلولز (NC) و نیترونانو الیاف سلولز (NNC) در غلظت‌های مختلف اسید نیتریک نشان می‌دهد. در این نمودار، نمونه‌های NC با افزایش غلظت اسید از ۲۰ به ۸۰ درصد، کاهش وزن سریع‌تر و ناگهانی‌تری را تجربه کرده‌اند. نمونه‌های NNC در مقایسه با NC، در تمام غلظت‌ها رفتار حرارتی پایداری‌تر و نرخ کاهش وزن یکنواخت‌تری از خود نشان داده‌اند. در نمونه‌های NC40



شکل ۳- آزمون محاسبه سرعت سوختن نمونه‌ها: C سلولز، NC نانوسلولز، NC20/40/80 نیتروسلولز با ۸۰/۴۰/۲۰ سی سی اسیدنیتریک، NNC20/40/80 نانو نیتروسلولز با ۸۰/۴۰/۲۰ سی سی اسیدنیتریک

Figure 3. Figure 3 Burning rate calculation test of samples: C cellulose, NC nanocellulose, NC20/40/80 nitrocellulose with 20/40/80 cc nitric acid, NNC20/40/80 nano nitrocellulose with 20/40/80 cc nitric acid

بحث

فرایند نیتراسیون سلولز از مقدار DS بالاتر از ۱/۵، واکنشی گرماده و از نظر ترمودینامیکی مطلوب‌تر می‌شود (Ioelovich et al., 2024). تحقیقات اخیر بر توسعه منابع جایگزین سلولز، بهینه‌سازی فرایندهای نیتراسیون و بهبود پایداری در تولید نیترو سلولز متمرکز بوده است (John et al., 2024). در این راستا، در این مطالعه از نانو الیاف سلولز و آلفاسلولز حاصل از کاه گندم

نیترو سلولز یک ماده چندمنظوره است که توجه به میزان نیتروژن آن، کاربردهایی از مواد منفجره تا محصولات روزمره دارد (De la Ossa et al., 2012). میزان جایگزینی (DS) نشان‌دهنده درجه نیتراسیون سلولز است، به‌طوری‌که مقادیر بالاتر DS بیانگر نیتراسیون بیشتر است (Sun et al., 2010). تحلیل ترمودینامیکی نشان می‌دهد که

که افزایش شدت و غلظت نیترات‌کننده منجر به افزایش DS یا درصد نیتروژن می‌شود، هرچند مقدار مطلق DS به ماهیت ماده اولیه و شرایط واکنش بستگی دارد. در برخی گزارش‌ها نشان داده شده است که مورفولوژی و سطح ویژه سلولز می‌تواند دسترسی گروه-OH به واکنشگر را تغییر دهد، بنابراین مقدار DS برای نانوسلولز/نانوالیاف ممکن است کمتر یا نامنظم‌تر شود که با نتایج این کار نیز مطابقت دارد ([Rizkiansyah et al., 2024](#); [Morris et al., 2025](#)). ویسکوزیته نیترو سلولز تحت تأثیر عواملی مانند محتوای نیتروژن و وزن مولکولی قرار می‌گیرد که مقادیر بالاتر معمولاً مربوط به افزایش محتوای نیتروژن و وزن مولکولی است ([Luo et al., 2018](#)). در این پژوهش، ویسکوزیته نمونه‌های مختلف سلولز، نیترو سلولز و نانو نیترو سلولز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۲ نشان می‌دهد که مقدار ویسکوزیته نمونه سلولزی اولیه برابر با ۱۰۲۶/۲۵ بوده است. با انجام فرایند نیتروژن‌دهی، ویسکوزیته در نمونه‌های نیترو سلولز کاهش یافته و از ۳۵۹/۸۴ در نمونه نیتروژن دار شده با ۲۰ سی‌سی اسیدنیتریک به ۳۳۴/۵۹ در نمونه نیتروژن دار شده با ۴۰ سی‌سی و در نهایت به ۳۲۵/۸۶ در نمونه نیتروژن دار شده با ۸۰ سی‌سی کاهش یافته است. احتمالاً در فرایند نیتراسیون شرایطی مانند دمای بالا، زمان طولانی، یا استفاده از اسیدهای قوی باعث تخریب زنجیره‌های پلیمری شده و در نهایت وزن مولکولی کاهش و ویسکوزیته کم شده است. این تخریب می‌تواند هم‌زمان با افزایش محتوای نیتروژن رخ دهد، از سوی دیگر، مقدار ویسکوزیته نمونه نیتروسلولزی که تحت فرایند نیتروژن‌دهی قرار نگرفته، ۷۶۸/۸ بوده که به‌طور قابل‌توجهی بیشتر از نمونه‌های نیتروژن دار شده است. این موضوع نشان می‌دهد که خود فرایند نیتروژن‌دهی تأثیر قابل‌توجهی در کاهش ویسکوزیته داشته است. در مورد نمونه‌های نانو نیترو سلولز، مشخص شد که این نمونه‌ها در زمان انجام آزمون تغییر حالت فیزیکی پیدا کرده‌اند و به همین دلیل امکان اندازه‌گیری ویسکوزیته برای آن‌ها فراهم نشده است. این رفتار احتمالاً به دلیل سطح ویژه بالای نانو الیاف

برای فرایند نیتراسیون استفاده شد. در جدول ۱ مقدار DS از ۱/۱۵۱ در NC 20 به ۱/۴۷۷ در NC 40 و ۱/۵۴ در NC 80 افزایش یافته است. این روند نشان می‌دهد که افزایش اسید نیتریک موجب افزایش میزان نیتروژن‌دار شدن سلولز می‌شود، اما اختلاف مقدار DS بین ۴۰ و ۸۰ سی‌سی نسبتاً کم است، که می‌تواند نشان‌دهنده رسیدن به یک حد اشباع در واکنش نیتروژن‌دهی باشد. این یافته هم‌راستا است با نتایج تحقیقاتی که نشان می‌دهد افزایش اسید نیتریک باعث افزایش نیتروژن‌دار شدن می‌شود ([Budaeva et al., 2019](#)). در مقابل، نانو الیاف سلولز نیتروژن دار شده (NNC) رفتار متفاوتی را نشان داد. مقدار DS در این نمونه‌ها روند یکنواختی نداشت و به ترتیب از ۱/۰۹ در NNC 20 به ۱/۰۸۸ در NNC 40 کاهش یافت، اما دوباره در NNC 80 به ۱/۱۸۲ افزایش پیدا کرد. این نوسان در مقدار DS می‌تواند به تفاوت‌های ساختاری و سطح ویژه بالاتر نانو الیاف سلولز نسبت داده شود، که منجر به تغییر در میزان دسترسی گروه‌های هیدروکسیل به واکنشگرهای نیتراسیون می‌شود ([John et al., 2024](#)). مقایسه بین سلولز نیتروژن دار شده (NC) و نانو الیاف سلولز نیتروژن دار شده (NNC) نشان داد که مقدار DS در تمامی غلظت‌های اسید نیتریک برای NC بیشتر از NNC است. این تفاوت احتمالاً ناشی از تفاوت در سطح ویژه، ساختار فیزیکی و سازوکار واکنش‌پذیری بین این دو نوع سلولز است ([de la Ossa et al., 2012](#)). کاهش مقدار DS در NNC 40 نسبت به NNC 20 نیز ممکن است به دلیل آثار جانبی مانند تجزیه جزئی نانو الیاف سلولز یا ایجاد محدودیت‌های ساختاری در فرایند نیتروژن‌دهی باشد. همچنین انتخاب مواد خام و اندازه ذرات نیز نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های نیترو سلولز دارند. نتایج مطالعاتی که در این راستا انجام شد، نشان داد که اندازه ذرات کوچک‌تر (۷۵ میکرومتر) منجر به درجه کمتری از جایگزینی و محتوای نیتروژن شده اما موجب کارایی و افزایش وزن بالاتر در مقایسه با ذرات بزرگ‌تر (۱۵۰ میکرومتر) در طول تولید نیترو سلولز شد ([Jesuet et al., 2019](#)). مطالعه‌های متعددی گزارش کرده‌اند

سلولز و تغییرات ساختاری ناشی از نیتروژن‌دهی رخ داده است. نانو الیاف سلولز دارای سطح تماس وسیع‌تر و گروه‌های عاملی بیشتری نسبت به سلولز معمولی است، بنابراین در واکنش‌های شیمیایی مانند نیتروژن‌دهی می‌تواند رفتارهای غیرمنتظره‌ای مانند تشکیل ساختارهای سفت شده از خود نشان دهد. عدم امکان اندازه‌گیری ویسکوزیته در نمونه‌های نیتروژن دار شده نانو الیاف سلولز نشان می‌دهد که ساختار مولکولی آن پس از نیتروژن‌دهی تغییر چشمگیری داشته و احتمالاً زنجیره‌های سلولزی به‌گونه‌ای اصلاح شده‌اند که منجر به تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی یا انعقاد یافته، شده است. این موضوع ممکن است باعث افزایش چسبندگی و کاهش سیالیت محلول شود، که مانع از انجام آزمایش ویسکوزیته به روش‌های معمول می‌شود. درجه پلیمریزاسیون (DP) سلولز به‌طور قابل توجهی بر خواص سطحی آن تأثیر می‌گذارد و با افزایش DP، انرژی آزاد سطحی نیز افزایش می‌یابد (Xu et al., 2007). در تولید نیترو سلولز، عواملی مانند ماهیت شیمیایی فاز پراکنده و شرایط آماده‌سازی بر خواص امولسیون‌های نیترو سلولز تأثیر بسزایی دارند (Fallah et al., 2018). ویسکوزیته رابطه مستقیمی با درجه پلیمریزاسیون (DP) دارد؛ به‌گونه‌ای که با کاهش DP، ویسکوزیته نیز کاهش می‌یابد. این پدیده ناشی از کوتاه‌تر شدن زنجیره‌های پلیمری و افزایش تحرک مولکول‌ها در محلول است که در نهایت موجب افزایش سیالیت سیستم می‌شود. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، کاهش هم‌زمان DP و ویسکوزیته در نمونه‌های نیتروسلولزی (NC) با افزایش غلظت اسید نیتریک بیانگر تخریب زنجیره‌های سلولزی در اثر هیدرولیز اسیدی طی فرایند نیتراسیون است. این نتایج با مطالعات انجام شده توسط Gismatulina و همکاران (۲۰۲۴) همسو است که کاهش وزن مولکولی و افت ویسکوزیته را از پیامدهای واکنش‌های اسیدی و هیدرولیز زنجیره‌های سلولزی دانسته‌اند. در مطالعات Morris و همکاران (۲۰۲۳) گزارش شده است که نسبت مخلوط اسیدی (HNO₃/H₂SO₄)، دما و زمان واکنش از عوامل تعیین‌کننده

در شدت هیدرولیز و کاهش DP و ویسکوزیته هستند. از این‌رو، تفاوت در شرایط واکنش مانند شدت اسید یا مدت زمان تماس می‌تواند علت اختلاف جزئی بین نتایج این پژوهش و سایر مطالعات باشد. در نمونه‌ای که تحت نیتراسیون قرار نگرفته است، مقدار DP بالاتر از نمونه‌های نیتروسلولزی مشاهده شد، که نشان می‌دهد فرایند نیتراسیون با تخریب پیوندهای گلیکوزیدی در ساختار سلولز منجر به کوتاه‌تر شدن زنجیره‌های پلیمری می‌شود. در مورد نمونه‌های نانو نیتروسلولز (NNC)، تغییرات ساختاری شدید و غیرعادی پس از نیتراسیون باعث شد امکان اندازه‌گیری DP فراهم نشود. به‌نظر می‌رسد سطح ویژه بالا و واکنش‌پذیری زیاد نانو الیاف سلولز موجب تشدید فرایند نیتراسیون و تخریب گسترده‌تر ساختار شده است. این نتایج نشان‌دهنده تفاوت رفتار بین سلولز و نانو الیاف سلولز در فرایند نیتراسیون است که باید در طراحی و بهینه‌سازی شرایط واکنش مورد توجه قرار گیرد. آنالیز FTIR در شکل ۱ تغییرات ساختاری سلولز و نیترو سلولز در اثر فرایند نیتراسیون را نشان می‌دهد. طیف‌های به‌دست‌آمده در نمودار نشان‌دهنده میزان جذب و عبور نور در بازه‌های مختلف عدد موجی (Wavenumber) هستند که با گروه‌های عاملی موجود در ساختار مواد ارتباط دارند. در تحلیل طیف‌های FTIR، در ابتدا گروه‌های هیدروکسیل (OH) را که در محدوده ۳۶۰۰-۳۲۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شوند، بررسی شد (Yusuf, 2023). در نمونه‌های سلولز (C) و نانو الیاف سلولز (NC)، یک پیک گسترده در این ناحیه مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده پیوندهای هیدروژنی گروه‌های هیدروکسیل است. در نمونه‌های نیترونانو الیاف سلولز (NNC 20، NNC 40، NNC 80)، شدت این پیک کاهش یافته است که این تغییر نشان‌دهنده جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های نیترات (NO₂-) در اثر نیتراسیون است. کاهش بیشتر این پیک بیانگر افزایش میزان نیتراسیون و درجه استخلاف است. گروه‌های نیترو (NO₂) در محدوده ۱۶۵۰-۱۲۰۰ cm⁻¹ قرار دارند. باندهای مشخصی در حدود ۱۶۵۰-۱۶۳۰ cm⁻¹ و ۱۲۹۰-۱۲۵۰ cm⁻¹ مشاهده می‌شود

گروه‌های نیترو شده است. همچنین، افزایش میزان اسید نیتریک در فرایند نیتراسیون منجر به جایگزینی بیشتر گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های نیترات و افزایش درجه استخلاف می‌شود.

آنالیز گرما وزن سنجی نمونه‌های مختلفی از نانو الیاف سلولز (NC) و نانونیتروسولوز (NNC) با غلظت‌های متفاوت اسید نیتریک در شکل ۲ بررسی شده‌اند تا تأثیر درجه نیتراسیون بر رفتار حرارتی این ترکیبات مشخص شود. در نمونه NC که نشان‌دهنده نانو الیاف سلولز خالص است، چندین مرحله افت وزنی مشاهده شد که اولین کاهش وزن در محدوده $70-100^{\circ}\text{C}$ رخ داده و مربوط به حذف آب جذب‌شده در ساختار سلولزی است. تجزیه اصلی در محدوده $300-380^{\circ}\text{C}$ اتفاق افتاده که مرتبط با تخریب ساختار سلولزی و شکستن پیوندهای شیمیایی آن است. در دماهای بالاتر ($450-600^{\circ}\text{C}$) فرایندهای کربونیزاسیون و تجزیه نهایی ساختار باقی‌مانده مشاهده شده است. مطالعات نشان داده‌اند که تجزیه حرارتی اصلی نیترو سلولز در بازه دمایی 192 تا 209 درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. در نمونه‌های نیتروسولوزی، تفاوت‌های قابل‌توجهی در رفتار حرارتی مشاهده شد. در نمونه NNC20 که دارای 20% اسید نیتریک است، افت وزنی اولیه مشابه NC در محدوده $70-100^{\circ}\text{C}$ دیده شد، اما پیک اصلی تجزیه در دمای $200-240^{\circ}\text{C}$ رخ داد که نشان‌دهنده تخریب سریع‌تر گروه‌های نیترا ته نسبت به پیوندهای سلولزی است. شدت افت وزنی در این محدوده افزایش یافته که بیانگر افزایش حساسیت حرارتی نمونه نسبت به NC است. تجزیه حرارتی نیترو سلولز وابسته به میزان نیتراسیون آن است. به‌طوری‌که با افزایش سطح نیتراسیون، دمای تجزیه کاهش یافته و سرعت تخریب افزایش می‌یابد که این نتایج با مطالعات انجام شده توسط Wang و همکاران (۲۰۲۱) همخوانی دارد. در نمونه NNC40 که میزان نیتراسیون بیشتری دارد، افت وزنی اولیه مشابه نمونه‌های دیگر مشاهده شد، اما یک افت وزنی سریع در محدوده $180-230^{\circ}\text{C}$ رخ داده که نشان‌دهنده تخریب بیشتر گروه‌های نیترا ته

که به ترتیب مربوط به کشش نامتقارن و متقارن گروه نیترو است (Nyquist, 2001; Franck et al., 1957). این باندها در نمونه‌های نیترونانو الیاف سلولز، به‌ویژه در NNC 80، افزایش یافته‌اند که نشان‌دهنده موفقیت‌آمیز بودن فرایند نیتراسیون و افزایش میزان استخلاف گروه‌های نیترات است. در محدوده $900-1200\text{cm}^{-1}$ ، تغییرات در باندهای مربوط به پیوندهای C-O-C مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی این پیوندها در ساختار حلقوی سلولز مربوط است. در نمونه‌های نیترونانو الیاف سلولز، این تغییرات نشان‌دهنده تغییرات در ساختار حلقوی و افزایش گروه‌های نیترات است. مطالعات نشان می‌دهد که باندهای مربوط به اسکلت کربنی در محدوده $2800-3000\text{cm}^{-1}$ نشان‌دهنده پیوندهای C-H در ساختار سلولزی هستند. ناحیه بین $900-1200\text{cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی C-O-C در ساختار حلقوی سلولز مربوط می‌شود (Liang et al., 1959). تغییرات در این ناحیه می‌تواند نشان‌دهنده تغییرات در ساختار سلولز، مانند نیترا ته شدن باشد (Kuhn, 1949). ناحیه $2800-3000\text{cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی C-H در اسکلت سلولز مربوط است (Tsuboi, 1957). در نمونه‌های نیترونانو الیاف سلولز، تغییرات جزئی در شدت این باندها مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل تغییرات در ساختار زنجیره پلیمر باشد. در مقایسه نمونه‌ها، نمونه نانو الیاف سلولز نسبت به سلولز (C) تغییراتی در شدت گروه‌های هیدروکسیل و پیوندهای C-O-C نشان می‌دهد که نشان‌دهنده ساختار اصلاح‌شده نانو الیاف سلولز است. در نمونه‌های نیترونانو الیاف سلولز (NNC 20، NNC 40، NNC 80)، افزایش شدت باندهای مربوط به گروه‌های نیترو مشاهده می‌شود. این افزایش شدت با افزایش میزان اسید نیتریک در فرایند نیتراسیون ارتباط دارد و نشان‌دهنده افزایش درجه استخلاف است. در نمونه NNC 80، شدت باندهای گروه‌های نیترات بیشتر از سایر نمونه‌ها است که نشان‌دهنده بالاترین میزان نیتراسیون در این نمونه است. تحلیل طیف‌های FTIR تأیید می‌کند که فرایند نیتراسیون باعث کاهش گروه‌های هیدروکسیل و افزایش

تخریب حرارتی می‌شود (Wang et al., 2021). همچنین، مشخص شده است که وجود ناخالصی‌هایی مانند اسید نیتریک و سولفوریک باعث کاهش پایداری حرارتی از طریق سازوکارهای کاتالیستی مختلف می‌شود (Sun and Qiu, 2021). نمونه‌های NC و NNC با غلظت‌های مختلف اسید بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت اسید در طی فرایند نیتراسیون منجر به افزایش شدت تخریب و کاهش دمای شروع تخریب می‌شود که این نتایج با مطالعات پیشین در یک راستاست. در نمونه‌های NC، با افزایش غلظت اسید از ۲۰ به ۸۰ درصد، کاهش وزن سریع‌تر و ناگهانی‌تر رخ داده است که نشان‌دهنده افزایش حساسیت حرارتی و سرعت بالاتر تجزیه است. به طور مشابه، نمونه‌های NNC که از نانو آلفا سلولز مشتق شده‌اند، در مقایسه با NC رفتار حرارتی متفاوتی را نشان دادند. نتایج نشان می‌دهد که در تمام غلظت‌ها، نمونه‌های NNC دارای تخریب حرارتی آهسته‌تر و نرخ کاهش وزن یکنواخت‌تری نسبت به NC هستند که می‌تواند ناشی از تغییرات ساختاری نانو الیاف سلولز و سطح بالاتر پیوندهای هیدروژنی باشد. همچنین مشخص شد که نمونه‌های با غلظت اسید بالاتر، انرژی فعال‌سازی بیشتری برای شروع تخریب نشان می‌دهند که با یافته‌های Wang و همکاران (۲۰۲۱) مطابقت دارد. به‌طور کلی، تحلیل نمودارهای آزمون نشان داد که نمونه‌های NC در مقایسه با NNC تخریب سریع‌تر و نرخ سوختن بالاتری دارند. در نمونه‌های NC40 و NC80، کاهش وزن به‌صورت ناگهانی و در یک بازه زمانی کوتاه اتفاق افتاده است که نشان‌دهنده نیتراسیون بالاتر و حساسیت بیشتر به گرما است. از سوی دیگر، نمونه‌های NNC، به‌ویژه در غلظت‌های پایین‌تر اسید، رفتار حرارتی پایدارتر و تخریب تدریجی‌تری نشان دادند. این رفتار احتمالاً به دلیل ساختار نانو متخلخل نانو الیاف سلولز و افزایش سطح تماس است که منجر به توزیع یکنواخت‌تر انرژی حرارتی در طول فرایند تخریب می‌شود. در نمونه‌های NNC20 و NNC40، مشاهده شد که کاهش وزن نسبت به نمونه‌های NC مشابه، با شیب کمتری انجام شده

نسبت به NNC20 است. افزایش شدت و سرعت تجزیه در این نمونه به دلیل بالا رفتن میزان نیتروژن در ساختار آن است. نتایج نشان می‌دهد که نیتراسیون باعث کاهش پایداری حرارتی نانو الیاف سلولز شده، به‌طوری‌که با افزایش غلظت اسید نیتریک، دمای تجزیه اصلی کاهش یافته و سرعت تخریب حرارتی افزایش می‌یابد. جالب توجه است که نیترو سلولز با محتوای اسیدی بالاتر، دمای مشخصه پایین‌تری دارد اما انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده آن بیشتر است (Kuhn, 1949). در نمونه NNC80 که تحت تأثیر ۸۰٪ اسید نیتریک، نیتروژندار شده است، کاهش وزنی شدید در محدوده 230°C - 170°C مشاهده شد که نشان‌دهنده تجزیه سریع و شدید گروه‌های نیترا ته است. میزان افت وزنی در این محدوده زمانی بیش از سایر نمونه‌ها بوده که نشان می‌دهد نیتراسیون در این نمونه بیشترین میزان را داشته است. در دماهای بالاتر، احتراق به‌طور کامل انجام شده و کمترین میزان باقیمانده جامد مشاهده شد. در این میان، حضور ناخالصی‌هایی مانند اسید نیتریک و اسیدسولفوریک، با سازوکارهای کاتالیستی مختلف، پایداری حرارتی نیترو سلولز را کاهش می‌دهد. نتایج کلی نشان دادند که نیتروسولولزها به دلیل محتوای نیتروژن بالاتر، نسبت به نانو الیاف سلولز خالص رفتار حرارتی ناپایدارتر و واکنش‌پذیری بیشتری دارند و افزایش میزان نیتراسیون، پایداری حرارتی آن‌ها را کاهش داده و فرایند احتراق و تجزیه را در دماهای پایین‌تر تسریع می‌کند. بررسی نتایج مربوط به آزمون نرخ سوختن در شکل ۳ نشان می‌دهد که میزان نیتراسیون تأثیر قابل‌توجهی بر نرخ تجزیه حرارتی و رفتار سوختن دارد. نیترو سلولز و مشتقات آن در صنایع مختلف مانند مواد منفجره، پیشران‌های جامد، پوشش‌های پلیمری و داروسازی کاربرد دارند، بنابراین درک رفتار حرارتی آن‌ها برای بهینه‌سازی عملکرد و ایمنی بسیار حائز اهمیت است. بر اساس مطالعات پیشین، تجزیه حرارتی نیترو سلولز در محدوده دمایی ۱۹۲ تا ۲۰۹ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد (Pourmortazavi et al., 2009) و افزایش درجه نیتراسیون منجر به کاهش دمای تجزیه و افزایش نرخ

نتیجه‌گیری

این پژوهش باهدف مقایسه ویژگی‌های نیتروسلولز تولیدشده از آلفا سلولز و نانو آلفا سلولز انجام شد و نشان داد که نوع ماده اولیه تأثیر قابل‌توجهی بر خواص فیزیکی، شیمیایی و حرارتی نیتروسلولز دارد. در نیتروسلولز حاصل از آلفا سلولز (NC)، افزایش غلظت اسید نیتریک منجر به افزایش درجه استخلاف (DS) و کاهش ویسکوزیته و درجه پلیمریزاسیون (DP) شد که نشان‌دهنده تخریب زنجیره‌های پلیمری است. در مقابل، نیتروسلولز حاصل از نانو آلفا سلولز (NNC) رفتار متفاوتی از خود نشان داد و درجه استخلاف (DS) در آن نوسان داشت. تحلیل FTIR تأیید کرد که فرایند نیتراسیون با کاهش گروه‌های هیدروکسیل و افزایش گروه‌های نیترو همراه است. همچنین، نتایج TGA نشان داد که NNC از پایداری حرارتی بیشتری برخوردار است و تخریب آن در دماهای پایین‌تر با سرعت کمتری رخ می‌دهد. در آزمون سرعت سوختن، NC نرخ سوختن بالاتری نسبت به NNC داشت که بیانگر پایداری بیشتر NNC است.

و زمان تخریب طولانی‌تر بوده است. این مسئله نشان می‌دهد که نیترونانو الیاف سلولز در مقایسه با نیترو سلولز معمولی پایداری حرارتی بیشتری دارد که می‌تواند به دلیل تفاوت‌های ساختاری و اندازه ذرات باشد. علاوه بر این، نمونه NNC80 که دارای بالاترین غلظت اسید بوده، رفتاری مشابه NC80 از خود نشان داده است؛ اما سرعت کاهش وزن آن به صورت تدریجی‌تر بوده است که احتمالاً به دلیل توزیع یکنواخت‌تر گروه‌های نیترو در ساختار نانو الیاف سلولز است. مقایسه کلی نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اسید در هر دو نوع سلولز، میزان تخریب حرارتی افزایش یافته و زمان سوختن کاهش پیدا کرده است. این موضوع بیانگر آن است که افزایش نیتراسیون باعث کاهش پایداری حرارتی و افزایش واکنش‌پذیری نمونه‌ها می‌شود. از سویی، تفاوت بارز بین نمونه‌های NC و NNC نشان می‌دهد که ساختار نانو الیاف سلولز نقش مهمی در کنترل رفتار حرارتی دارد. در حقیقت، سطح ویژه بالاتر و توزیع همگن‌تر گروه‌های نیترو در نانو الیاف سلولز منجر به کاهش احتمال تخریب زنجیره‌ای و افزایش پایداری نسبی می‌شود.

References

- Alinat, E., Delaunay, N., Archer, X. & Gareil, P., 2015. Correlating molar masses of nitrocelluloses with their intrinsic viscosities measured using capillary electrophoresis instrumentation. *Carbohydrate polymers*, 128, 99-104. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.013>.
- Amelia, S.T.W., Widiyastuti, W., Nurtono, T., Setyawan, H., Widyastuti, W. & Ardhyana, H., 2024. Acid hydrolysis roles in transformation of cellulose-I into cellulose-II for enhancing nitrocellulose performance as an energetic polymer. *Cellulose*, 31(16), 9583-9595. <https://doi.org/10.1007/s10570-024-06173-4>.
- ASTM International. 1994. *ASTM D4795-94: Standard test method for nitrogen content of cellulose nitrate (nitrocellulose)*. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D4795-94>
- ASTM International. 2022. *ASTM D635-22: Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning of plastics in a horizontal position*. West Conshohocken, PA: ASTM International
- Budaeva, V.V., Gismatulina, Y.A., Mironova, G.F., Skiba, E.A., Gladysheva, E.K., Kashcheyeva, E. I., ... & Sakovich, G.V., (2019). Bacterial nanocellulose nitrates. *Nanomaterials*, 9(12), 1694. <https://doi.org/10.3390/nano9121694>.
- De la Ossa, M.A.F., Torre, M. & García-Ruiz, C., 2012. Determination of nitrocellulose by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection. *Analytica chimica acta*, 745, 149-155. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.07.032>.
- Fallah, F., Khorasani, M. & Ebrahimi, M., 2018. Factors affecting the properties of nitrocellulose emulsions: A comparative study. *Carbohydrate Polymers*, 189, 267-272. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.002>.
- Franck, B., Hörmann, H. & Scheibe, S., 1957. Einfluss einiger Mesomeriefähiger Substituenten Auf Die Asymmetrische NO₂-Valenzschwingung Aromatischer Nitroverbindungen. *Chemische Berichte*, 90(3), 330-338. <https://doi.org/10.1002/cber.19570900305>.
- Gismatulina, Y.A. & Budaeva, V.V., 2024. Cellulose nitrates-blended composites from bacterial and plant-based celluloses. *Polymers*, 16(9), 1183.
- Ioelovich, M., 2024. Thermodynamic analysis of cellulose nitration. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 21(3), 485-494. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2024.21.3.0772>.
- Jesuet, M.S.G., Musa, N.M., Idris, N.M., Musa, D.N.S. & Bakansing, S.M., 2019. Properties of Nitrocellulose from Acacia mangium. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1358, No. 1, p. 012035). IOP Publishing. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1358/1/012035>
- John, Josmi, K.S. Archana, Ashley Mariam Thomas, Rose Leena Thomas, Jeena Thomas, Vinoy Thomas, and Unnikrishnan, N.V., 2014. Nitrocellulose Unveiled: A Brief Exploration of Recent Research Progress. *Sustainable Chemical Engineering* (2024): 146-167. <https://doi.org/10.37256/sce.5120243950>.
- Karami, M., Resalati, H., Saraeian, A. and Dehghani, M., 2017. Production of alpha-cellulose from bagasse and evaluation its characteristics. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 24(3), 183-196. [doi: 10.22069/jwfst.2017.3857](https://doi.org/10.22069/jwfst.2017.3857)
- Khalid, M.Y., Al Rashid, A., Arif, Z.U., Ahmed, W. & Arshad, H., 2021. Recent advances in nanocellulose-based different biomaterials: types, properties, and emerging applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 2601-2623. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.128>.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. & Dorris, A., 2011. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>.
- Kuhn, L.P., 1949. The Infrared Spectra of Carbohydrates. [https://doi.org/10.1016/S0096-5332\(08\)60203-9](https://doi.org/10.1016/S0096-5332(08)60203-9).
- Liang, C.Y., & Marchessault, R.H., 1959. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. II. Native celluloses in the region from 640 to 1700 cm.⁻¹. *Journal of polymer science*, 39(135), 269-278. <https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203913521>.
- Luo, Q., Zhu, J., Li, Z., Duan, X., Pei, C. & Mao, C., 2018. The solution characteristics of nitrated bacterial cellulose in acetone. *New Journal of Chemistry*, 42(22), 18252-18258. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02018C>

- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. & Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>.
- Morris, E., Pulham, C.R. & Morrison, C.A., 2023. Structure and properties of nitrocellulose: approaching 200 years of research. *RSC advances*, 13(46), 32321-32333. DOI: 10.1039/D3RA05457H.
- Morris, E., Pulham, C.R. & Morrison, C.A., 2025. Towards understanding and directing the nitration of cellulose. *Cellulose*, 32(3), 1513-1526.
- Nasir, M., Hashim, R., Sulaiman, O. & Asim, M., 2017. Nanocellulose: Preparation methods and applications. In *Cellulose-reinforced nanofibre composites* (pp. 261-276). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00011-5>.
- Nyquist, R.A., 2001. Interpreting infrared, Raman, and nuclear magnetic resonance spectra (Vol. 2). Academic Press., Pages 173-230.
- Pourmortazavi, S.M., Hosseini, S.G., Rahimi-Nasrabadi, M., Hajimirsadeghi, S.S. & Momenian, H., 2009. Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 1141-1144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.161>.
- Rizkiansyah, R.R., Mardiyati, Y., Hariyanto, A., & Dirgantara, T., 2024. Selecting appropriate cellulose morphology to enhance the nitrogen content of nitrocellulose. *RSC advances*, 14(38), 28260-28271.
- Saito, Y., Okada, K., Endo, T. & Sakakibara, K., 2023. Highly surface-selective nitration of cellulose nanofibers under mildly acidic reaction conditions. *Cellulose*, 30(16), 10083-10095. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05488-y>.
- Sun, D.P., Ma, B., Zhu, C.L., Liu, C.S. & Yang, J.Z., 2010. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose. *Journal of Energetic Materials*, 28(2), 85-97. <https://doi.org/10.1080/07370650903222551>.
- Sun, Q. & Qiu, Y., 2022. Effects Of Nitric Acid and Sulfuric Acid on Thermal Stability of Nitrocellulose. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1322929/v1>.
- Tahir, D., Karim, M.R.A., Hu, H., Naseem, S., Rehan, M., Ahmad, M. & Zhang, M., 2022. Sources, chemical functionalization, and commercial applications of nanocellulose and nanocellulose-based composites: a review. *Polymers*, 14(21), 4468. <https://doi.org/10.3390/polym14214468>.
- Trache, D., Tarchoun, A.F., Derradji, M., Hamidon, T.S., Masruchin, N., Brosse, N. & Hussin, M.H., 2020. Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. *Frontiers in chemistry*, 8, 392. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00392>.
- Tsuboi, M., 1957. Infrared spectrum and crystal structure of cellulose. *Journal of polymer science*, 25(109), 159-171. <https://doi.org/10.1002/pol.1957.1202510904>.
- Wang, Q., Gu, Y., Ren, C., Liu, H. & Su, P., 2021, March. Effect of acid concentration on thermal stability of nitrocellulose (NC) for civil use. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 714, No. 2, p. 022018). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/714/2/022018>.
- Xu, Y., Ding, H.G. & Shen, Q., 2007. Influence of the Degree of Polymerization on surface Properties of Cellulose. *Chinese Cellulose Science and Technology*, 15, 53-56.
- Yusuf, M.O., 2023. Bond characterization in cementitious material binders using Fourier-transform infrared spectroscopy. *Applied Sciences*, 13(5), 3353. <https://doi.org/10.3390/app13053353>.