INSO
23000
1st Edition
2021
Identical with ISO/TS 21346: 2021

جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران
Iranian National Standardization Organization

استاندارد ملی ایران
۲۳۰۰۰
چاپ اول
۱۴۰۰
دارای محتوای رنگی

فناوری نانو- مشخصه‌یابی نمونه‌های نانولیفچه سلولزی مجزاشده

Nanotechnologies — Characterization of individualized cellulose nanofibril samples

ICS: 07.120

استاندارد ملی ایران شمارهٔ ۲۳۰۰۰ (چاپ اول): سال ۱۴۰۰

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق‌پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران- ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.gov.ir

وبگاه: http://www.isiri.gov.ir

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No. 2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.gov.ir

Website: http://www.isiri.gov.ir

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک مادهٔ ۷ قانون تقویت و توسعه نظام ، ابلاغ‌شده در دی ماه ۱۳۹۶، تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفهٔ تعیین، تدوین، به روزرسانی و نشر استانداردهای ملی ایران را به‌عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانهٔ صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها در کمیتهٔ ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند درکمیته ملی طرح، بررسی و درصورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شمارهٔ ۵ تدوین و در کمیتهٔ ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)[1]، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)[2] و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)[3] است و به‌عنوان تنها رابط[4] کمیسیون کدکس غذایی (CAC)[5] در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن تـوجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینهٔ مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامهٔ تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization
2- International Electrotechnical Commission
3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)
4- Contact point
5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فناوری نانو- مشخصه‌یابی نمونه‌های نانولیفچه سلولزی مجزا»

رئیس:	**سمت و/یا محل اشتغال:**
سهرابی جهرمی، ابوذر (دکتری نانوفناوری)	رئیس هیئت مدیره- شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته
دبیر:	
احمدی، سارا (دکتری مهندسی مواد)	عضو هیئت علمی- پژوهشگاه استاندارد
اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)	
اسلامی پور، الهه (کارشناسی ارشد زیست شناسی)	کارشناس- گروه استاندارد و ارزیابی محصولات ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
شاکری، روشنک (کارشناسی ارشد فیزیک اتمی-مولکولی)	کارشناس استاندارد- سازمان ملی استاندارد ایران
گشتی آذر، سمانه (کارشناسی ارشد مهندسی مواد)	کارشناس- گروه استاندارد و ارزیابی محصولات ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
مهدیخانی، بهزاد (دکتری مهندسی مواد)	عضو هیئت علمی- پژوهشگاه استاندارد
نازی، ملیحه (دکتری مهندسی نساجی)	عضو هیئت علمی- پژوهشگاه استاندارد
ویراستار:	
سیفی، مهوش (کارشناس ارشد مدیریت دولتی)	کارشناس استاندارد- نایب رئیس کمیته فنی متناظر فناوری نانو ISIRI/TC 229

فهرست مندرجات

عنوان **صفحه**

پیش‌گفتار ز
مقدمه ح
۱ هدف و دامنه کاربرد ۱
۲ مراجع الزامی ۱
۳ اصطلاحات و تعاریف ۱
۴ کوته‌نوشت‌ها ۳
۵ مشخصه‌های نمونه‌های iCNF و روش‌های اندازه‌گیری آنها ۳
۵-۱ کلیات ۳
۵-۲ مشخصه‌های لازم برای اندازه‌گیری و شناسایی ۵
۵-۲-۱ ریخت‌شناسی و اندازه ۵
۵-۲-۲ مقدار کل ماده خشک ۵
۵-۲-۳ ساختار بلوری ۶
۵-۲-۴ عبور نور ۷
۵-۲-۵ گروه‌های عاملی سطحی: انواع ۷
۵-۲-۶ گروه‌های عاملی سطحی: مقدار ۷
۵-۲-۷ گرانروی ۷
۵-۳ مشخصه‌های توصیه‌شده برای اندازه‌گیری و شناسایی ۸
۵-۳-۱ پهنا و ارتفاع ۸
۵-۳-۲ طول ۹
۵-۳-۳ توزیع وزن مولکولی ۹
۵-۳-۴ نسبت ماده خشک روماند ۱۰
۵-۳-۵ بلورینگی ۱۰
۵-۳-۶ پایداری گرمایی ۱۱
۵-۳-۷ مقدار خاکستر ۱۱
۵-۳-۸ مقدار فلز محلول در اسید ۱۱
۵-۳-۹ مقدار آلاینده‌های آلی ۱۲

۵-۳-۱۰ مقدار ماده محلول در استون ۱۲
۵-۳-۱۱ مقدار قند تشکیل‌دهنده ۱۳
۶ گزارش‌دهی ۱۳
پیوست الف (آگاهی‌دهنده) پروتکل‌های آماده‌سازی نمونه، اندازه‌گیری و تحلیل داده ۱۵
پیوست ب (آگاهی‌دهنده) توصیف نانولیفچه‌های سلولزی مجزاشده (iCNF) ۳۵
کتاب‌نامه ۴۴

پیش‌گفتار

استاندارد «فناوری نانو- مشخصه‌یابی نمونه‌های نانولیفچه سلولزی مجزاشده» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی/ منطقه‌ای به‌عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره‌شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی ایران شمارهٔ ۵ تهیه و تدوین شده، در یکصد و پنجمین اجلاسیه کمیتهٔ ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۱۴۰۰/۰۹/۱۵ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک مادهٔ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد ابلاغ‌شده در دی ماه ۱۳۹۶، به‌عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شمارهٔ ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوهٔ نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم وخدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استانداردها ارائه شود، در هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط، مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مزبور است:

ISO/TS 21346: 2021, Nanotechnologies— Characterization of individualized cellulose nanofibril samples

مقدمه

نانومواد سلولزی مشتق‌شده از الیاف سلولزی طبیعی، مواد پیشرفته تجدیدپذیر با خواصی بی‌نظیر هستند. نانومواد سلولزی از نظر ریخت‌شناسی از تنوع زیادی برخوردار هستند، به‌عنوان مثال شکل‌ها، شاخه و شبکه‌های مختلف. تحقیقات اساسی مربوط به نانومواد سلولزی به‌طور فزاینده‌ای در سراسر جهان انجام شده‌است.

هم‌زمان، صنایع تولیدی عرضه نانومواد سلولزی را به بازار آغاز کرده‌اند. صنایع کاربردی نیز هرچه بیشتر به این مواد جدید علاقه‌مند می‌شوند.

تمام الیاف سلولزی مادر[1] از دسته‌هایی تشکیل شده‌است که در آنها کوچکترین واحد لیفچه، یک لیفچه اولیه نشأت گرفته از یک کمپلکس (مجموعه) آنزیم انتهایی سلولز است. یک لیفچه اولیه از تعداد مشخصی مولکول‌های سلولز ساخته شده‌است و بیشتر حاوی نواحی بلوری است. اندازه یک لیفچه اولیه مختص منبع سلولز مادر است. در خمیر چوب، بُعد سطح مقطع یک لیفچه اولیه حدود nm ۳ است و نسبت ابعاد آن می‌تواند به بیش از ۲۰۰ برسد. در الیاف سلولز مادر، لیفچه‌های اولیه به‌صورت تک‌لیف وجود ندارند بلکه از طریق پیوند هیدروژنی به یکدیگر چسبیده و به‌صورت چگال فشرده می‌شوند و دسته‌ای از لیفچه را تشکیل می‌دهند. به‌تازگی، برخی از روش‌های جدید برای استخراج و جدا کردن این لیفچه‌های اولیه، از طریق اصلاح شیمیایی سطح خارجی لیفچه‌ها و پس از آن عملیات مکانیکی، توسعه یافته‌است. روش‌های اصلاح شیمیایی شامل اکسایش و فسفرافزایی[2] با واسطه TEMPO[3] است. با استفاده از عملیات فوق، هر لیفچه اولیه را می‌توان به یک نانولیفچه سلولزی مجزاشده (iCNF)[4] با بار سطحی تبدیل کرد. یک iCNF دارای گروه‌های عاملی در سطح خارجی لیفچه است و iCNFs را می‌توان یکی پس از دیگری با دافعه ایستا به دلیل بار الکترواستایی گروه‌های عاملی جدید وارد شده، از یکدیگر جدا کرد. برای توضیحات بیشتر در مورد iCNFs به پیوست **ب** مراجعه کنید.

درحال‌حاضر، چندین شرکت تولید iCNF را آغاز کرده‌اند. اکنون iCNFs به‌طور فزاینده‌ای برای کاربرد در زمینه‌های صنعتی چندسازه‌های پلیمری[5]، چسب‌ها، افزودنی‌ها و ژل‌ها به بازار جهانی عرضه می‌شود. برخی از نمونه‌های محصولات تجاری حاوی iCNF، پوشک‌هایی با عملکرد ضدبو[6] و جوهر ژل برای خودکارهای نوک توپی است. در همه کاربردها، مشخصه‌یابی مناسب نمونه‌های iCNF برای ساخت محصولات موردنظر، لازم است.

این استاندارد مبنایی مناسب برای تجاری‌سازی و همچنین تحقیق و توسعه مواد iCNF فراهم می‌کند.

1- Native cellulosic
2- Phosphorylation
3- TEMPO˙ mediated
4- Individualized Cellulose Nanofibril
5- Polmer composites
6- Deodorant

فناوری نانو- مشخصه‌یابی نمونه‌های نانولیفچه سلولزی مجزا

۱ هدف و دامنهٔ کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین مشخصه‌های نمونه‌های نانولیفچه سلولزی مجزاشده (iCNF) به‌صورت تعلیقه[1] و پودر و روش‌های اندازه‌گیری آنها است. همچنین، این استاندارد روش‌های اجرایی آماده‌سازی نمونه، اندازه‌گیری و تحلیل داده‌ها را نیز ارائه می‌کند.

این استاندارد در مشخصه‌یابی iCNFs که پس از تولید اصلاح شده‌اند، کاربرد ندارد.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به‌صورت الزامی به آنها ارجاع داده شده است. بدین‌ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

درصورتی‌که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آنها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۲-۱ استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۲-۸۰۰۰۴، فناوری نانو- واژه نامه- قسمت ۲: نانواشیا

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف ارائه‌شده در استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۲-۸۰۰۰۴ به‌کار می‌رود[2].

۳-۱

لیفچه اولیه

elementary fibril

ساختاری، نشأت گرفته از یک کمپلکس آنزیم انتهایی منفرد که پیکربندی زنجیره‌های سلولزی آن برای هرگیاه، حیوان، جلبک و گونه باکتریایی، مولد سلولز اختصاصی است.

1- Suspension

۲- اصطلاحات و تعاریف به‌کار رفته در وبگاه‌های http://www.iso.org/obp و http://www.electropedia.org/ قابل‌دسترس است.

[منبع: زیربند ۳-۲-۵، استاندارد ملی ایران شماره ۲۰۶۰۲: سال ۱۳۹۸– تغییریافته، کلمه «ابتدایی» به «اولیه» تغییر یافته‌است.]

۲-۳

نانولیفچه سلولزی

cellulose nanofibril

CNF

نانولیف سلولزی متشکل از حداقل از یک *لیفچه اولیه* (۱-۳) دارای نواحی بلورین، نیمه‌بلورین و بی‌شکل با نسبت ابعادی معمولا بزرگتر از ۱۰ که ممکن است شکاف‌های طولی، درهم‌تنیدگی[1] بین ذرات یا ساختارهای شبکه‌ای‌مانند، داشته‌باشد.

[منبع: زیربند ۳-۳-۶، استاندارد ملی ایران شماره ۲۰۶۰۲: سال ۱۳۹۸- تغییریافته، یادآوری‌ها حذف شده‌اند.]

۳-۳

نانولیفچه سلولزی مجزا شده

individualized cellulose nanofibril

iCNF

نانولیفچه‌های سلولزی (۲-۳) گسسته، تشکیل‌شده از *لیفچه اولیه* (۱-۳) با گروه عاملی یونی بر سطح آن است.

1- Entanglement

۴ کوته‌نوشت‌ها

کوته‌نوشت	معادل انگلیسی	معادل فارسی
AFM	atomic force microscopy	میکروسکوپی نیروی اتمی
CNC	cellulose nanocrystal	نانوبلور سلولز
FT-IR	Fourier transform infrared spectrometry	طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه
HPLC	high performance liquid chromatography	کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا
IC	ion chromatography	کروماتوگرافی یونی
ICP-AES	inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry	پلاسمای جفت‌شده القایی- طیف‌سنجی نشر اتمی
ICP-MS	inductively coupled plasma - mass spectrometry	پلاسمای جفت‌شده القایی- طیف‌سنجی جرمی
ICO-OES	inductively coupled plasma - optical emission spectrometry	پلاسمای جفت‌شده القایی- طیف‌سنجی نشر نوری
NMR	nuclear magnetic resonance	تشدید مغناطیسی هسته
SEC-MALS	size-exclusion chromatography - multi-angle laser light scattering	کروماتوگرافی اندازه‌گزین- پراکندگی نور لیزر چندزاویه‌ای
TEM	transmission electron microscopy	میکروسکوپی الکترونی عبوری
TEMPO	2,2,6,6- tetramethylpiperidine-1-oxyl	۲-۲-۶-۶-تترامتیل پایپیریدین-۱-اکسیل
TGA	thermogravimetric analysis	آنالیز گرماوزن‌سنجی
UV-Vis	ultraviolet-visible	فرابنفش-مرئی
XRD	X-ray diffraction	پراش پرتو ایکس

۵ مشخصه‌های نمونه‌های iCNF و روش‌های اندازه‌گیری آنها

۵-۱ کلیات

مشخصه‌های نمونه‌های iCNF فهرست‌شده در جدول ۱ لازم است اندازه‌گیری یا شناسایی شوند. توصیه می‌شود مشخصه‌های فهرست‌شده در جدول ۲ برای اندازه‌گیری و شناسایی براساس توافق بین خریدار و فروشنده مواد iCNF در بازار، درنظر گرفته شود. نمونه iCNF به ماده‌ای گفته می‌شود که از محصول iCNF برای مشخصه‌یابی گرفته شده که حاوی iCNF و سایر مواد ازجمله ناخالصی و همچنین حلّال در حالت تعلیقه است.

روش‌های اندازه‌گیری فهرست‌شده در جدول‌های ۱ و ۲ به‌ترتیب برای تعیین مشخصه‌های یک نمونه iCNF موردنیاز هستند و توصیه می‌شوند. پروتکل‌های اندازه‌گیری مشخصه‌های جدول‌های ۱ و ۲ به‌طور جداگانه در پیوست **الف** برای هر مشخصه ارائه شده‌است.

آزمونه‌ها برای اندازه‌گیری‌ها باید از نمونه‌ای که در زیربندهای ۵-۲ و ۵-۳ مشخص شده، تهیه شوند.

برای هر یک از مشخصه‌های اندازه‌گیری‌شده، حالت آزمونه مانند تعلیقه آبی، پودرهای خشک‌شده در هوا، پودر خشک‌شده به روش انجمادی یا خشک‌شده در آون[1]، باید مطابق با بند ۶ گزارش شوند. هنگامی که پراکندگی آزمونه عامل مهمی برای اندازه‌گیری در نظر گرفته شود، مانند مشاهده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی، اطلاعات مربوط به روش‌های پراکندگی استفاده‌شده (به‌عنوان مثال فراصوت، همگن‌سازی[2]، استفاده از مواد سطح فعال[3]) نیز باید گزارش شود.

جدول۱- مشخصه‌های نمونه‌های iCNF که لازم است اندازه‌گیری و شناسایی شوند و روش‌های اندازه‌گیری آنها

مشخصه‌ها	روش‌های اندازه‌گیری
ریخت‌شناسی و اندازه	TEM یا AFM
مقدار کل ماده خشک	خشک کردن در آون و وزن کردن
ساختار بلوری	پراش پرتو ایکس
عبور نور	طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی
گروه‌های عاملی سطحی: نوع	FT-IR
گروه‌های عاملی سطحی: مقدار	تیتراسیون هدایت‌سنجی
گرانروی	گرانروی‌سنجی
یادآوری- برای شناسایی iCNFs، مشخصه‌ها از عمومی به خاص مرتب شده‌اند. ترتیب قرارگرفتن، اهمیت و جریان اندازه‌گیری را نشان نمی‌دهد.	

جدول۲- مشخصه‌های نمونه‌های iCNF که توصیه می‌شود اندازه‌گیری و شناسایی شوند و روش‌های اندازه‌گیری آنها

مشخصه‌ها	روش‌های اندازه‌گیری
پهنا و ارتفاع	TEM یا AFM
طول	TEM
توزیع وزن مولکولی	SEC-MALS
نسبت ماده خشک شناور برسطح	سانتریفیوژ کردن، خشک کردن در آون و توزین
بلورینگی	NMR حالت جامد
پایداری گرمایی	TGA

1- Oven
2- Hemogenization
3- Surfactant

جدول ۲- (ادامه)

مقدار خاکستر	احتراق و توزین
مقدار فلز محلول در اسید	سوزاندن، آنالیز شیمی تَر و ICP-AES/OES یا ICP-MS
مقدار آلاینده‌های آلی	NMR حالت جامد
مقدار ماده محلول در استون	استخراج سوکسله[1]، خشک کردن در آون و توزین
مقدار قند تشکیل‌دهنده	HPLC یا IC و آنالیز شیمیایی
1- Soxhlet	

۵-۲ مشخصه‌های ضروری برای اندازه‌گیری یا شناسایی

۵-۲-۱ ریخت‌شناسی و اندازه

یک iCNF از لحاظ شکل و اندازه متمایز و منحصربه‌فرد است. ریخت‌شناسی یک نمونه iCNF به شکل‌های iCNF و سایر اشیاء جامد از جمله نانومواد سلولزی موجود در نمونه که به‌صورت دسته‌ای تشکیل شده‌اند و مجزا نیستند، مربوط است. اندازه، به پهنا، ارتفاع و طول iCNFs و سایر اشیاء جامد اشاره دارد. ریخت‌شناسی و اندازه به‌طور کیفی برای مشاهده حضور iCNF و سایر اشیاء جامد موجود در یک نمونه iCNF اندازه‌گیری می‌شود.

تصاویر میکروسکوپی از اشیاء جامد در یک نمونه iCNF باید با TEM یا AFM گرفته شود. وقتی نمونه به‌صورت پودر است، ابتدا آزمونه به‌صورت تعلیقه آبی تهیه می‌شود. تعلیقه iCNF با افزودن آب دیونیزه در غلظت‌های مناسب برای اندازه‌گیری TEM و AFM رقیق می‌شود.

بیش از ۱۰ تصویر باید با بزرگنمایی‌های مناسب ارائه شود تا بتوان iCNFs را به‌وضوح مشاهده کرد. هر تصویر به‌درستی اشیا جامد موجود در یک نمونه iCNF را نشان می‌دهد. نوار مقیاس بر روی هر تصویر نشان داده شده‌است.

به مثال‌هایی از تصاویر میکروسکوپی ریخت‌شناسی و اندازه در پیوست **الف**، زیربند الف-۲-۱ مراجعه شود.

اندازه‌گیری‌های کمّی اندازه، پهنا/ ارتفاع و طول iCNFs به‌ترتیب در زیربندهای ۵-۳-۱ و ۵-۳-۲ به‌طور جداگانه شرح داده شده‌است.

۵-۲-۲ مقدار کل ماده خشک

یک نمونه iCNF ممکن است شامل اجزاء جامد دیگری غیر از iCNF و همچنین مواد محلول باشد. مقدار کل ماده خشک یک نمونه iCNF به‌صورت تعلیقه یا پودر، نسبت جرم نمونه iCNF پس از خشک‌شدن به نمونه iCNF قبل از خشک‌شدن است.

جرم کل ماده خشک باید با روش خشک کردن در آون اندازه‌گیری شود که عبارت است از خشک کردن نمونه تا جرم ثابت در دمای ۱۰۵ °C ± ۲ °C و توزین است.

نتایج اندازه‌گیری مقدار کل ماده خشک باید با واحد kg/kg بیان شود.

به پروتکل‌های اندازه‌گیری مقدار کل ماده خشک در پیوست **الف**، زیربند الف-۲-۲ مراجعه شود.

۵-۲-۳ ساختار بلوری

ساختار بلوری برای یک جامد بلورین متمایز و منحصربه‌فرد است و شناسایی آن را امکان‌پذیر می‌کند. یک iCNF مشتق‌شده از سلولز مادر دارای مناطق بلوری سلولز I است که مخلوطی از سلولز Iα و Iβ است. همچنین تایید وجود هرگونه اجسام جامدی با ساختارهای بلورین به‌غیر از سلولز I در یک نمونه iCNF حایز اهمیت است.

ساختارهای بلوری باید شناسایی شوند. مقادیر آنها باید به‌صورت کیفی به‌وسیله پراش‌سنجی اشعه X برای یک آزمونه خشک تخمین زده شود. هنگامی که نمونه به‌صورت تعلیقه است، یک آزمونه خشک‌شده برای اندازه‌گیری‌ها تهیه می‌شود.

نتایج باید به‌صورت طیف پرتو ایکس بر زاویه‌های پراش بین °۵ و °۴۵ (به‌صورت 2θ) بیان شود تا پیک های سلولز I و سایر ساختارهای بلوری موجود در یک نمونه iCNF را پوشش دهد.

به مثالی از طیف پرتو ایکس iCNF در پیوست **الف**، زیر بند الف-۲-۳ مراجعه شود.

۵-۲-۴ عبور نوری

با کاهش فیزیکی یک ماده سلولز مادر به iCNF های مجزا، عبور نور تعلیقه به‌دلیل کاهش پراکندگی نور از لیفچه‌های سلولز افزایش می‌یابد. عبور نور در محدوده فرابنفش-مرئی می‌تواند نشانه‌ای از پراکندگی یک نمونه iCNF باشد. عبور نور، نسبت شار تابشی یک پرتو نوری عبور داده‌شده از یک سلول آزمون حاوی تعلیقه iCNF به شار تابشی یک پرتو نوری عبور داده‌شده از یک سلول آزمون شاهد با پراکندگی خالص است.

عبور نور باید در محدوده طول موج ۲۰۰ nm تا ۷۵۰ nm با طیف‌سنجی UV-Vis اندازه‌گیری شود. هنگامی که نمونه به‌صورت تعلیقه آبی است، آزمونه معادل با ٪ ۱ کسرجرمی مقدار کل ماده خشک با رقیق کردن یا غلیظ کردن آن تهیه می‌شود. هنگامی که نمونه به‌صورت پودر است، آزمونه به‌صورت تعلیقه آبی با ٪ ۱ کسرجرمی کل ماده خشک تهیه می‌شود. برای اندازه‌گیری، از یک سلول با طول مسیر نوری ۱۰ mm استفاده می‌شود.

نتایج اندازه‌گیری‌های عبور نور باید به‌صورت درصد یا عدد بدون بُعد بیان شده و به‌صورت نمودار طیفی از عبور نور برحسب طول موج در محدوده طول موج مشخص‌شده، نشان داده‌شود.

به نمونه‌هایی از نتایج اندازه‌گیری در پیوست **الف**، زیربند الف-۲-۴ و پیوست **ب**، بند ب-۸ مراجعه شود.

۵-۲-۵ گروه‌های عاملی سطحی: انواع

هنگامی که iCNFs از الیاف سلولزی طبیعی تولید می‌شوند، ممکن است سطوح iCNF با گروه‌های عاملی اصلاح شود. نوع گروه‌های عاملی به روش‌های ساخت مورداستفاده بستگی دارد. باید یک آزمونه به شکل جامد خشک تهیه و برای اندازه‌گیری استفاده شود. نوع گروه‌های عاملی که در حین ساخت iCNFs اضافه می‌شوند باید به‌وسیله FT-IR شناسایی شود. نمودارهای طیفی باید در بازه‌ای از $۶۰۰\ cm^{-1}$ تا $۳۸۰۰\ cm^{-1}$ نشان داده‌شوند.

به مثالی از نمودارها در پیوست **الف**، زیربند الف-۲-۵ و پیوست **ب**، بند ب-۱۱ مراجعه شود.

۶-۲-۵ گروه‌های عاملی سطحی: مقدار

مقدار گروه عاملی سطحی نمونه‌هایiCNF، نسبت مقادیر گروه‌های عاملی باردار اضافه‌شده در حین ساخت (مانند اسیدهای کربوکسیلیک) به جرم کل ماده خشک در یک نمونه است.

مقادیر گروه‌های عاملی با بار منفی در نمونه‌های CNF، مانند اسیدهای کربوکسیلیک و اسیدهای فسفریک، باید با تیتراسیون هدایت‌سنجی[1] اندازه‌گیری می‌شود. وقتی نمونه به‌صورت تعلیقه است، برای اندازه‌گیری، آزمونه به‌صورت پودر از نمونه تعلیقه تهیه می‌شود.

نتایج اندازه‌گیری تیتراسیون هدایت‌سنجی برای هر گروه عاملی با بار منفی باید در واحد mmol/g بیان شود.

به نمونه‌ای از نتایج اندازه‌گیری اسیدهای کربوکسیلیک در پیوست **الف**، زیربند الف-۲-۶-۱مراجعه شود.

یادآوری- هنگامی که نمک‌های محلول در یک نمونه تعلیقه وجود دارد، آنها نیز با استفاده از تیتراسیون هدایت‌سنجی شناسایی می‌شوند.

۷-۲-۵ گرانروی

گرانروی خاصیت رئولوژیکی (شارش شناختی) یک سیال است که مقاومت در برابر جریان‌های برشی را بیان می‌کند. گرانروی یک تعلیقه iCNF، یک مشخصه اساسی قابل‌توجه برای کاربردهای در حالت مایع است.
هنگامی که نمونه iCNF به‌صورت تعلیقه تهیه می‌شود، آزمونه معادل با ٪ ۱ کسرجرمی مقدار کل ماده خشک با رقیق کردن یا غلیظ کردن آن برای اندازه‌گیری تهیه می‌شود. هنگامی که نمونه به‌صورت پودر است، آزمونه به‌صورت تعلیقه آبی با ٪ ۱ کسر جرمی کل ماده خشک برای اندازه‌گیری تهیه می‌شود. برای جلوگیری از تأثیر تیکسوتروپی[2]، آزمونه تعلیقه‌های iCNF به مدت کافی پیش از اندازه‌گیری نگهداری می‌شود.
گرانروی باید به‌وسیله گرانروی‌سنج چرخشی با سرعت برشی در محدوده $۰٫۲\ s^{-1}$ و $۲\ s^{-1}$ اندازه‌گیری شود و در سایر نرخ‌های برشی، به‌صورت اختیاری قابل اندازه‌گیری است.

1- Conductometric titration
2- Thixotropy

نتایج گرانروی در دمای ۲۵ °C، باید با واحد Pa.s بیان شود. سرعت‌های برشی که در آن اندازه‌گیری گرانروی انجام می‌شود و محیط پراکندگی و نوع گرانروی‌سنج استفاده‌شده (به‌عنوان مثال تک‌استوانه، استوانه هم‌محور، مخروط و صفحه یا سایر موارد) باید با نتایج گرانروی گزارش شود.

به نمونه‌ای از نتایج اندازه‌گیری در پیوست **الف**، زیربند الف ۲-۷ مراجعه شود.

۵-۳ مشخصه‌های توصیه‌شده برای اندازه‌گیری و شناسایی

۵-۳-۱ پهنا و ارتفاع

اندازه‌گیری‌های پهنا و ارتفاع اشیاء لیفی موجود در یک نمونه iCNF می‌تواند به‌وضوح iCNFs را از سایر اشیاء لیفی موجود در یک تصویر میکروسکوپی تشخیص دهد. ابعاد سطح مقطع یک iCNF تقریباً ۳ nm است و در امتداد محور لیف یکنواخت است، درحالی‌که ابعاد اشیاء لیفی دیگر، مانند دسته‌های CNF بسیار بزرگتر از iCNFs هستند.

پهنای یک شئ لیفی، فاصله یک تصویر دوبعدی بین دو لبه یک خط سطح مقطع عمود بر جهت طولی است. ارتفاع یک شئ لیفی درصورتی‌که به‌صورت افقی قرار گیرد، فاصله نقطه بالای شئ لیفی و سطح بستره در تصویر سه بعدی است. از آنجا که سطح مقطع iCNF یا شئ لیفی، یک دایره کامل نیست، پهنا و ارتفاع اندازه‌گیری‌شده بر روی یک تصویر میکروسکوپی ممکن است بسته به زاویه دید یا پروب TEM یا AFM نسبت به الیاف، متفاوت باشد. متوسط پهنا و ارتفاع را می‌توان از زاویه دید و پروب در جهت‌های تصادفی به‌دست آورد.

برای هر شئ لیفی یک نقطه داده[1] از پهنا یا ارتفاع به‌دست می‌آید. وقتی پهنا یا ارتفاع در امتداد محور لیف در تصویر تغییر می‌کند، توصیه می‌شود بزرگترین پهنا یا ارتفاع، اندازه‌گیری و ثبت شود. اشیاء لیفی موردنظر برای اندازه‌گیری باید نماینده اشیاء جامد لیفی موجود در یک نمونه iCNF باشد، یعنی توصیه می‌شود تمام انواع اشیاء لیفی در یک تصویر به‌طور مساوی انتخاب شوند. تعداد داده‌های پهنا یا ارتفاع بیش از ۲۵ است.

برای یک نمونه iCNF، پهنا یا ارتفاع ممکن است اندازه‌گیری شود. توصیه می‌شود پهنا به‌وسیله TEM و ارتفاع به‌وسیله AFM اندازه‌گیری شود. هنگامی که نمونه به شکل تعلیقه آبی است، غلظت هدف یک آزمونه قبل از آزمون از طریق رقیق کردن یا غلیظ کردن به‌دست می‌آید و سپس از آزمونه برای اندازه‌گیری استفاده می‌شود. وقتی نمونه به‌صورت پودر باشد، ابتدا یک آزمونه به‌صورت تعلیقه آبی برای اندازه‌گیری تهیه می‌شود.

توصیه می‌شود نتایج اندازه‌گیری به‌صورت یک هیستوگرام (بافت‌نگاشت) از تعداد iCNFs و سایر اشیاء لیفی برحسب پهنا یا ارتفاع در بازه ۰٫۵ nm نشان داده‌شود. همچنین، متوسط (میانه) داده‌های پهنا یا ارتفاع iCNFs و سایر اشیاء لیفی باید با واحد nm بیان شود.

1- Datapoint

توجه شود هنگامی که تصاویر میکروسکوپی مشاهده‌شده نماینده نمونه نیستند، نتایج اندازه‌گیری می‌توانند با افزایش عدم قطعیت، کیفی باشند.

به مثال‌هایی از هیستوگرام در پیوست **الف**، زیربند الف-۳-۱ مراجعه شود.

۵-۳-۲ طول

طول یک شئ لیفی بدون شاخه، فاصله طولی در امتداد محور بین دو انتهای آن بر روی یک تصویر دو بعدی است. وقتی در امتداد الیاف پیچ‌خوردگی[1] وجود دارد، طول شئ لیفی مجموع بین یک پیچ و انتهای آن است. توصیه می‌شود اشیاء لیفی هدف که اندازه‌گیری می‌شوند، نماینده نمونه iCNF باشند، یعنی همه انواع اشیاء لیفی در تصویر باید به‌طور مساوی انتخاب شوند. تعداد داده طول می‌تواند بین خریدار و فروشنده ماده iCNF توافق شود.

توصیه می‌شود طول اشیاء لیفی بدون شاخه به‌وسیله TEM با کمک روش‌های آنالیز تصویر اندازه‌گیری شود. وقتی نمونه به‌صورت پودر است، برای اندازه‌گیری، آزمونه به‌صورت تعلیقه آبی تهیه می‌شود.

نتایج اندازه‌گیری باید به‌صورت یک هیستوگرام نمایش داده‌شود که توزیع طول iCNFs و سایر اشیاء لیفی را نشان می‌دهد. همچنین، متوسط (میانه) داده‌های طول شئ لیفی در یک نمونه iCNF باید در واحد nm یا μm بیان شود.

به نمونه‌هایی از هیستوگرام در پیوست **الف**، زیربند الف-۳-۲ مراجعه شود.

۵-۳-۳ توزیع وزن مولکولی

یک iCNF توالی طولی از ساختارهای سلولزی است که دارای ابعاد سطح مقطعی یکسان هستند. اگرچه طول یک iCNF به‌دلیل تغییر واکنش‌های آنزیمی هنگام سنتز زیستی[2] لیفچه‌های اولیه، همیشه با طول مولکول‌های سلولزی که iCNF را تشکیل می‌دهند برابر نیست، لیفچه‌های بلندتر می‌توانند حاوی زنجیره‌های سلولزی بلندتری باشند. بنابراین، توزیع وزن مولکولی مولکول‌های سلولز در یک نمونه iCNF می‌تواند به شدت با توزیع طول خود iCNFs مرتبط باشد.

توصیه می‌شود توزیع وزن مولکولی یک نمونه iCNF به‌وسیله SEC-MALS بعد از پیش‌عمل‌آوری مناسب اندازه‌گیری شود. یک آزمونه به‌صورت پودر خشک‌شده برای اندازه‌گیری آماده می‌شود.

نتایج باید به‌صورت M_w (وزن مولکولی متوسط) و همچنین نمودارهای دو بعدی به‌دست آمده از SEC-MALS بیان شود.

به نمونه‌ای از نتایج اندازه‌گیری در پیوست **الف**، زیربند الف-۳-۳ مراجعه شود.

1- Kink
2- Biosynthesis

۵-۳-۴ نسبت ماده خشک مایع روماند[1]

اجسام جامد معلق در یک مایع را می‌توان با سانتریفیوژ کردن به اجسام سبک و سنگین‌تر تقسیم کرد که جداسازی به جرم و چگالی اشیاء جامد مجزا بستگی دارد. هنگامی که یک جداسازی مرکزگریز مناسب به یک نمونه تعلیقه iCNF اعمال شود، iCNFs و ماده محلول در ماده روماند باقی می‌مانند، درحالی‌که سایر اشیاء جامد سنگین‌تر به‌عنوان رسوب ته‌نشین می‌شوند.

نسبت ماده خشک روماند عبارت است از نسبت محتوای ماده خشک روماند آزمونه iCNF پس از جداسازی به‌صورت مرکزگریزی به آزمونه iCNF قبل از جداسازی مرکزگریز.

هنگامی که نمونه به‌صورت تعلیقه است، توصیه می‌شود آزمونه با مقدار ماده خشک معادل با ٪ ۰٫۱ کسرجرمی برای جداسازی به روش مرکزگریز تهیه شود. هنگامی که نمونه iCNF به‌صورت پودر است، ابتدا یک آزمونه به‌صورت تعلیقه تهیه می‌شود و سپس همان مراحل نمونه تعلیقه ادامه می‌یابد. جداسازی به روش مرکزگریز معمولاً در بیش از g ۱۲۰۰۰ برای بیش از ۲۰ دقیقه انجام می‌شود. جرم ماده خشک باید با روش خشک کردن در آون مطابق زیربند ۵-۲-۲ اندازه‌گیری شود.

نتایج نسبت ماده خشک روماند باید به‌صورت درصد کسر جرم یا نسبت بدون بُعد بیان شود.

به پروتکل‌های اندازه‌گیری مقدار کل ماده خشک در پیوست **الف**، زیربند الف-۳-۴ مراجعه شود.

۵-۳-۵ بلورینگی

یک iCNF شامل مناطقی از سلولز (بلورین) بسیار منظم و مناطقی از سلولز بی‌نظم (بی‌شکل) است. کسر سلولز بلورین، به منبع سلولز و فرایندهای تولید iCNF بستگی دارد. بلورینگی یک نمونه iCNF نسبت جرم سلولز بلوری به کل سلولز (بلورین و بی‌شکل) است.

بلورینگی یک نمونه iCNF می‌تواند به‌وسیله ^{13}C NMR حالت جامد اندازه‌گیری شود. یک آزمونه برای اندازه‌گیری به‌صورت پودر خشک‌شده از نمونه‌های پودری یا تعلیقه تهیه می‌شود. پیک C4 در iCNF، در «طیف زاویه دقیق قطبش عرضی[2]» (CP-MAS) از پیک‌های C2، C3 و C5 جدا است.

نمودارهای طیفی باید در محدوده ppm ۲۰ تا ppm ۲۰۰[3] نشان داده‌شوند. نتایج اندازه‌گیری بلورینگی با نسبت سطح پیک (منطقه ppm ۸۷ تا ppm ۹۳) مربوط به C4 سلولز بلوری به پیک (منطقه ppm ۸۰ تا ppm ۹۳) مربوط به تمام C4 سلولز محاسبه می‌شود.

به نمونه‌هایی از نمودارهای طیفی NMR حالت جامد که با نمونه‌های سلولزی به‌دست آمده است در پیوست **الف**، زیربند الف-۳-۵ و پیوست **ب**، بند ب-۱۰ مراجعه شود.

3- Supernatant

1- Cross polarization - magic angle spinning

۳ - مقادیر جابجایی شیمیایی در حد (ppm) مربوط به تترامتیل سیلان است.

۵-۳-۶ پایداری گرمایی

پایداری گرمایی نشان‌دهنده کیفیت و توانایی مواد موجود در یک نمونه iCNF برای مقاومت در برابر تغییر برگشت‌ناپذیر در ساختار شیمیایی یا فیزیکی آن با تجزیه یا وابسپارش[1] در معرض دمای بالا است. اندازه‌گیری پایداری گرمایی آزمونه iCNF به از دست‌دادن جرم آزمونه به‌صورت پودر خشک‌شده در حین گرم‌شدن تا دمای کافی بالا اشاره دارد.

پایداری گرمایی باید به‌وسیله TGA اندازه‌گیری شود. وقتی نمونه به‌صورت تعلیقه است، ابتدا آزمونه خشک‌شده برای اندازه‌گیری تهیه می‌شود. ازدست‌دادن جرم آزمونه باید برای هر دو شرایط پویا و هم‌دما اندازه‌گیری شود.

نتیجه باید به‌صورت یک منحنی گرماوزن‌سنجی نشان داده‌شود که جرم را به‌صورت تابعی از دما نشان می‌دهد. با توجه به اینکه نتایج به بسیاری از متغیرهای آزمایشی و دستگاهی بستگی دارد، شرایط اندازه‌گیری مرتبط نیز از جمله اتمسفر (به‌عنوان مثال هوا، N_2، O_2) و میزان جریان آن، روش خشک کردن نمونه (به‌عنوان مثال خشک کردن انجمادی یا خشک کردن در هوا) و برنامه دمایی استفاده‌شده (به‌عنوان مثال شیب (شیب‌های) حرارتی[2] و/یا دما (دماهای) هم‌دمایی) نیز گزارش می‌شوند.

به نمونه‌هایی از نتایج اندازه‌گیری پایداری گرمایی در پیوست **ب**، بند ب-۹ مراجعه شود.

۵-۳-۷ مقدار خاکستر

یک نمونه iCNF عمدتاً از لیفچه‌های سلولزی تشکیل شده‌است که با احتراق از بین می‌رود. بااین‌حال، نمونه ممکن است حاوی فلزات و ترکیبات غیرآلی باشد که پس از احتراق به‌صورت خاکستر باقی بماند.

محتوای خاکستر یک نمونه iCNF به‌صورت تعلیقه یا پودر، نسبت جرم باقی‌مانده پس از احتراق کامل نمونه، به کل ماده خشک نمونه است.

محتوای خاکستر باید با توزین باقی‌مانده پس از احتراق در دمای $900\ °C \pm 25\ °C$ با استفاده از کوره الکتریکی اندازه‌گیری شود.

نتایج مقدار خاکستر باید به‌صورت درصد کسرجرمی یا با واحد mg/kg بیان شود.

به پروتکل‌های اندازه‌گیری مقدار خاکستر در پیوست **الف**، زیربند الف-۳-۷ مراجعه شود.

۵-۳-۸ مقدار فلز محلول در اسید

اجزای فلزی به احتمال زیاد از زیرلایه‌های مورداستفاده در تولید iCNFs وارد می‌شوند.

مقدار فلزات محلول در اسید (منیزیم، کلسیم، منگنز، آهن، مس، سدیم و پتاسیم) نسبت جرم عنصر فلزی موجود در بقایای حاصل از سوزاندن در دمای $900\ °C$ از یک آزمونه خشک‌شده iCNF به جرم عنصر فلزی آزمونه خشک‌شده قبل از سوزاندن است.

1- Depolymerization
2- Heating ramp rate

مقدار فلز محلول در اسید باید با استفاده از سوزاندن و پس از آن هضم شیمیایی تَر و ICP-AES/OES یا ICP-MS اندازه‌گیری شود. وقتی نمونه به‌صورت تعلیقه است، یک آزمونه خشک‌شده از تعلیقه برای اندازه‌گیری‌ها تهیه می‌شود.

نتایج اندازه‌گیری باید به‌صورت درصد کسرجرمی یا واحد mg/kg برای هر عنصر موجود بیان شود.

به پروتکل‌های اندازه‌گیری مقدار فلز محلول در اسید در پیوست **الف**، زیربند الف-۳-۸ مراجعه شود.

۵-۳-۹ مقدار آلاینده‌های آلی

یک نمونه iCNF می‌تواند حاوی ترکیبات آلی غیر از iCNFs از جمله لیگنین مشتق‌شده از خمیر چوب و همچنین پلیمرها و سایر اجزا باشد. طیف NMR حالت جامد می‌تواند اطلاعات کیفی در مورد وجود آلاینده‌های آلی در یک نمونه iCNF فراهم کند.

توصیه می‌شود آلودگی‌های آلی به‌سیله CP-MAS ^{13}C NMR شناسایی شوند. وقتی نمونه به‌صورت تعلیقه است، ابتدا آزمونه خشک‌شده برای اندازه‌گیری تهیه می‌شود.

نتایج اندازه‌گیری باید با یک طیف NMR حالت جامد (۰ ppm تا ۲۲۰ ppm) که پیک‌های iCNF و آلاینده‌های آلی را پوشش می‌دهد، بیان شود.

به پروتکل‌های اندازه‌گیری مقدار آلاینده‌های آلی در پیوست **الف**، زیربند الف-۳-۹ مراجعه شود.

۵-۳-۱۰ مقدار ماده محلول در استون

یک نمونه iCNF ممکن است حاوی ماده محلول در استون از جمله ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم باشد که عمداً به نمونه اضافه می‌شوند یا به‌عنوان آلاینده در طول فرایند ساخت وارد می‌شوند. مقدار ماده محلول در استون، نسبت جرم ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم که از یک نمونه iCNF با استفاده از استون استخراج می‌شود به جرم کل ماده خشک نمونه iCNF است.

جرم ماده محلول در استون در یک نمونه پودر iCNF خشک‌شده در هوا باید به‌وسیله استخراج سوکسله با استون در حال جوش و سپس توزین باقی‌مانده استخراج، اندازه‌گیری شود. هنگامی که نمونه به‌صورت تعلیقه است، ابتدا یک آزمونه به‌صورت پودر خشک‌شده در هوا تهیه شده و سپس فرایند مشابه با نمونه‌های پودر ادامه پیدا می‌کند.

توصیه می‌شود نتایج محتوای محلول در استون به‌صورت درصد کسر جرمی یا واحد kg/kg بیان شود.

به پروتکل‌های اندازه‌گیری مقدار ماده محلول در پیوست **الف**، زیربند الف-۳-۱۰ مراجعه شود.

۵-۳-۱۱ مقدار قند تشکیل‌دهنده

وقتی خمیر چوب ماده اولیه تولید iCNFs باشد، یک نمونه iCNF بسته به خلوص خمیرکاغذ می‌تواند شامل همی‌سلولزها[1] باشد. مقدار همی‌سلولزها در یک نمونه iCNF می‌تواند از مقدار قند تشکیل‌دهنده آنها تخمین زده شود. مقدار قند تشکیل‌دهنده، نسبت جرم قند در یک نمونه iCNF به جرم کل ماده خشک نمونه است.

جرم قند تشکیل‌دهنده در یک نمونه پودر iCNF خشک‌شده با هوا باید با استفاده از آبکافت[2] اسیدی و سپس تعیین قند با استفاده از آنالیز کمّی برای هر مونوساکارید اندازه‌گیری شود. جداسازی و آنالیز کمّی هر قند با استفاده از کروماتوگرافی مانند HPLC یا IC و روش منحنی کالیبراسیون انجام می‌شود. هنگامی که نمونه به‌صورت تعلیقه است، ابتدا یک آزمونه به‌صورت پودر خشک‌شده در هوا تهیه می‌شود و سپس مراحل مشابه با نمونه‌های پودر ادامه پیدا می‌کند.

نتایج اندازه‌گیری مقدار قند تشکیل‌دهنده باید به‌صورت درصد کسرجرمی یا واحد kg/kg بیان شود.

به پروتکل‌های اندازه‌گیری مقدار قند تشکیل‌دهنده در پیوست **الف**، زیربند ۳-۱۱ مراجعه شود.

۶ گزارش دهی

گزارش مشخصه‌یابی باید شامل موارد زیر باشد:

الف- تعیین ماهیت نمونه

۱- نام نمونه؛

۲- نام تولیدکننده؛

۳- شماره بهر[3]؛

۴- منبع نمونه، برای مثال نوع گیاه، ارگانیسم (اندامگان) دریایی یا باکتری؛

۵- روش تولید، برای مثال TEMPO یا روش دیگر؛

۶- شکل نمونه، تعلیقه یا پودر؛

۷- نام افزودنی‌ها؛

۸- شرایط نگهداری قبل از آزمون؛

ب- نام مشخصه اندازه‌گیری‌شده یا شناسایی‌شده که در جدول ۱ یا ۲ فهرست شده‌اند؛

پ- روش اندازه‌گیری استفاده‌شده برای هر مشخصه،

ت- آزمونه آماده‌شده برای اندازه‌گیری؛

۱- پودر یا تعلیقه؛

۲- مقدار ماده خشک تعلیقه؛

1- Hemicelluloses
1- Hydrolysis
2- Lot number

۳- حلّال، مانند آب دیونیزه و روش پراکندگی، درصورت استفاده؛ درصورتی‌که آزمونه‌ها به شکل تعلیقه از نمونه پودری تهیه شده‌باشند؛

ث- تاریخ اندازه‌گیری و نام سازمانی که اندازه‌گیری هر مشخصه را انجام داده‌است؛

ج- نتایج کمّی و/یا کیفی اندازه‌گیری‌ها با حالت نمونه و روش پراکندگی، درصورت مناسب بودن، برای مشخصه‌های گزارش‌شده؛

چ- اطلاعات عدم قطعیت نتایج؛

ح- اطلاعات تکمیلی، درصورت وجود، در پشتیبانی از نتایج اندازه‌گیری؛

خ- انحرافات: درصورت وجود انحراف از این استاندارد، نام و اطلاعات دقیق در مورد روش‌های اندازه‌گیری استفاده‌شده و توجیه آنها.

پیوست الف

(آگاهی‌دهنده)

پروتکل‌های آماده‌سازی نمونه، اندازه‌گیری و تحلیل داده

الف-۱ کلیات

روش‌های اجرایی آماده‌سازی و اندازه‌گیری نمونه و روش‌های تحلیل داده‌ها که به‌طور کلی مورداستفاده قرار می‌گیرند، در این پیوست برای هر مشخصه به‌طور مجزا ارائه شده‌است.

نمونه‌گیری و همگنی نمونه باید به‌دقت مطابق با استاندارد ISO 14488 درنظر گرفته شود تا نتایج اندازه‌گیری دقیق به‌دست آید.

هنگامی که غلظت تعلیقه در این پیوست به‌صورت درصد کسرجرمی بیان می‌شود، به درصد مقدار ماده خشک اشاره دارد.

الف-۲ پروتکل‌های اندازه‌گیری برای مشخصه‌های ضروری

الف-۲-۱ ریخت‌شناسی و اندازه

از TEM، AFM و نرم‌افزار پردازش تصویر، برای تصویرسازی ریخت‌شناسی و اندازه استفاده می‌شود.

برای ریخت‌شناسی و اندازه می‌توان از TEM یا AFM استفاده کرد. توصیه می‌شود از TEM برای تعیین پهنای شئ استفاده شود. از AFM به دلیل اثر پهن‌شوندگی نوک آن در اندازه‌گیری‌های پهنا، برای اندازه‌گیری ارتفاع جسم به جای پهنا استفاده می‌شود.

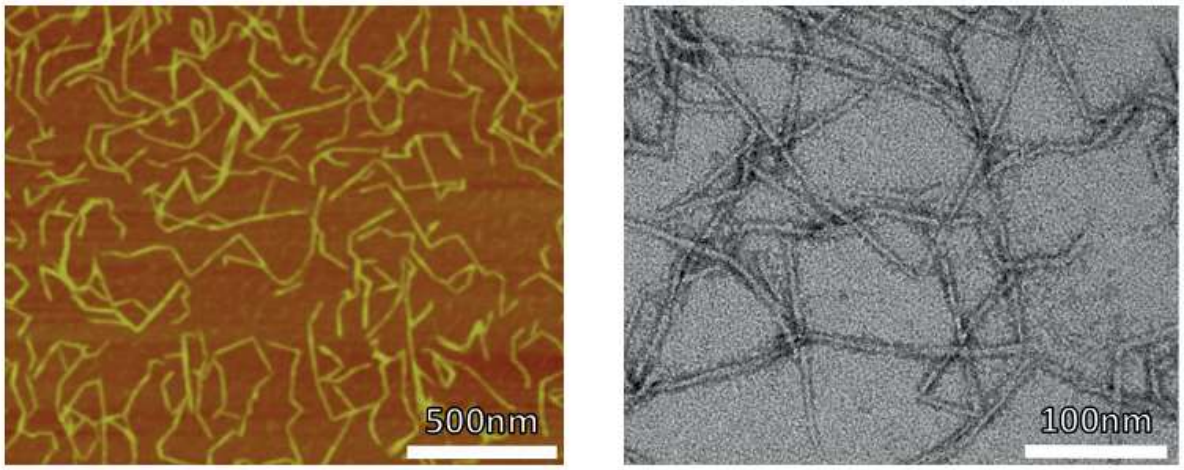
برای TEM، یک تعلیقه آبی (٪ ۰٫۰۱ کسرجرمی یا کمتر) از iCNFs تهیه می‌شود. قطره‌ای از تعلیقه نمونه iCNF، بر روی سطح ریزتوری مسی[1] با فیلم کربنی الاستیک (کشسان) که آب‌دوست شده‌است، ریخته می‌شود. از iCNF مرطوب روی توری رنگ‌آمیزی شده و نمونه پس از خشک‌شدن برای مشاهده در TEM استفاده می‌شود. توری با iCNF خشک‌شده بر روی نگهدارنده آزمونه TEM تنظیم شده و مشاهده TEM در شرایط ولتاژ شتاب‌دهنده مناسب، انجام می‌شود.

برای AFM، یک تعلیقه آبی (٪ ۰٫۰۱ کسر جرمی یا کمتر) از یک نمونه iCNF بر روی سطح میکای تازه رَخی‌شده[2] ریخته می‌شود. صفحه میکا پس از خشک‌شدن برای مشاهده AFM استفاده می‌شود. توری با iCNF خشک‌شده روی نگهدارنده آزمونه AFM تنظیم شده و مشاهده AFM با استفاده از حالت

1- Cu microgrid
2- Freshly cleaved mica

ضربه‌ای[1] انجام می شود. تصاویر AFM مناسب با استفاده از بزرگنمایی مناسب برای بررسی ارتفاع و طول iCNFs و سایر اشیاء الیافی به‌دست می‌آیند.

داده‌های متناظر برای ریخت‌شناسی و اندازه در شکل الف-۱ نشان داده‌شده است. همچنین به پیوست ب، بندهای ب-۲ و ب-۳ مراجعه شود.



ب- AFM **الف-TEM**

شکل الف-۱- تصاویری از iCNFs

یادآوری ۱- استاندارد ISO/TR 19716 اطلاعاتی راجع به مشخصه‌یابی CNC ارائه می‌دهد و شامل ارجاع به اندازه‌گیری‌های قطر به‌وسیله TEM و AFM است. استاندارد ISO 13322-1 راهنمایی کلی و زمینه اندازه‌گیری اندازه از تصاویر TEM و AFM را ارائه می‌دهد. استاندارد ISO 14487: 1997 اطلاعاتی در مورد آب استاندارد برای آزمون فیزیکی (خمیر کاغذ) فراهم می‌کند.

یادآوری ۲- مراجع [1] و [2] اطلاعاتی را در مورد مشخصه‌یابی iCNF ارائه می‌دهند و شامل ارجاع به اندازه‌گیری‌های قطر به‌وسیله AFM هستند. مرجع [3] اطلاعاتی را در مورد اندازه‌گیری قطر iCNF به‌وسیله TEM و AFM ارائه می‌دهد. مرجع [4] اطلاعاتی در مورد ارزیابی اندازه CNFs ها به‌وسیله AFM فراهم می‌کند.

یادآوری ۳- مرجع [5] اطلاعاتی را در مورد نسبت ابعادی iCNF ارائه می‌دهد.

یادآوری ۴- مرجع [6] اطلاعاتی در مورد آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری CNC به‌وسیله AFM و TEM ارائه می‌دهد.

یادآوری ۵- مراجع [7]، [8] و [9] اطلاعاتی را در مورد رنگ‌آمیزی برای مشاهده TEM ارائه می‌دهند.

الف-۲-۲ مقدار کل ماده خشک

برای اندازه‌گیری از یک ظرف شیشه‌ای، آون، دسیکاتور و ترازوی دقیق استفاده می‌شود.

اندازه‌گیری را می‌توان روی نمونه iCNF به‌صورت تعلیقه آبی یا پودر انجام داد. برای نمونه‌های به حالت تعلیقه آبی، مقدار کافی از آزمونه استفاده می‌شود تا اطمینان حاصل شود که حداقل ۲۰ mg ماده جامد پس

1- Tapping mode

از خشک‌شدن باقی می‌ماند. برای نمونه‌ها به‌صورت پودر، به‌طور معمول از یک آزمونه ۱ گرم تا ۱۰ گرمی استفاده می‌شود.

قبل از قراردادن آزمونه در ظرف، ظرف خالی (بدنه و درپوش) باید تا جرم ثابت گرم شده و سپس سرد و توزین شود. ظرف با آزمونه توزین می‌شود. درپوش آن باز است و درپوش و ظرف به همراه آزمونه در آون قرار می‌گیرد و تا دمای ۱۰۵ °C ±۲ °C برای مدت زمان کافی تا رسیدن به جرم ثابت، گرم می‌شوند. پس از خشک‌شدن، درب ظرف گذاشته می‌شود. ظرف به‌همراه آزمونه در یک دسیکاتور[1] (خشکانه) تا دمای اتاق خنک می‌شود و پس از آن توزین می‌شود. فرایند خشک‌کردن و توزین تکرار می‌شوند تا زمانی که اختلاف بین دو نتیجه توزین متوالی کمتر از ٪ ۱ کسرجرمی آزمونه بعد از خشک‌شدن باشد (یعنی جرم ثابت حاصل شود). حداقل دو آزمونه برای تعیین میزان کل ماده خشک استفاده می‌شود.

کل ماده خشک با استفاده از فرمول الف-۱ محاسبه می‌شود:

$$C_D = \frac{(m_{CT-after} - m_c)}{(m_{CT-before} - m_c)} \times 100 \qquad \text{(الف-۱)}$$

که در آن:

C_D مقدار کل ماده خشک (به‌صورت درصد کسر جرمی) است؛

m_C جرم ظرف (برحسب گرم) است؛

m_{CT_after} جرم ظرف با آزمونه بعد از خشک‌شدن (برحسب گرم) است؛

m_{CT_before} جرم ظرف با آزمونه قبل از خشک‌شدن (برحسب گرم) است.

یادآوری- استانداردهای ISO 638-1 و ISO 638-2 پروتکل‌های اندازه‌گیری مقدار کل ماده خشک با استفاده از آون برای نمونه‌های تعلیقه و پودر را با جزییات بیشتری ارائه می‌دهند.

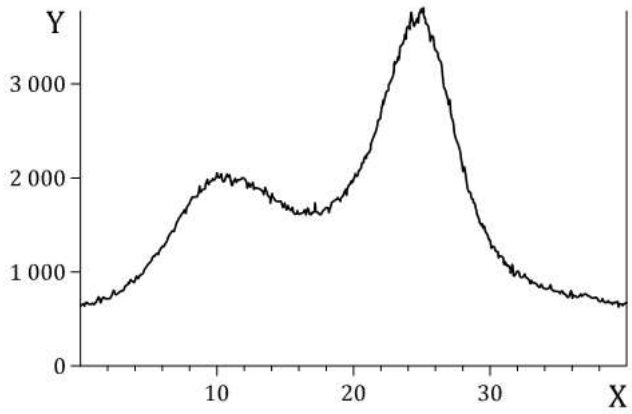
الف-۲-۳ ساختار بلوری

برای اندازه‌گیری از پراش‌سنج پرتو X و Cu Kα (منبع تابش) استفاده می‌شود.

یک نمونه iCNF خشک‌شده به روش انجمادی با جرم ۰٫۱ g یا بیشتر به‌مدت یک دقیقه و با فشار ۷۵۰ MPa فشرده می‌شود. یک نمونه قرص با ضخامت حدود ۱ mm آماده می‌شود. الگوهای پراش پرتو X از نمونه قرص در شرایط اندازه‌گیری دامنه 2θ از ۵° تا ۴۵° به‌دست می‌آید که ساختارهای بلوری از آن مشخص می‌شود.

داده‌های متناظر برای ساختار بلوری در شکل الف-۲ نشان داده شده‌است.

1- Desiccator



راهنما:

X زاویه پراش، 2θ (°)

Y شدت پرتو X (cps)

شکل الف-۲- الگوی XRD از یک نمونه iCNF

یادآوری- مراجع [10] و [11] اطلاعاتی در مورد استفاده از XRD برای تایید ساختار بلوری نمونه‌های iCNF ارائه می‌دهند.

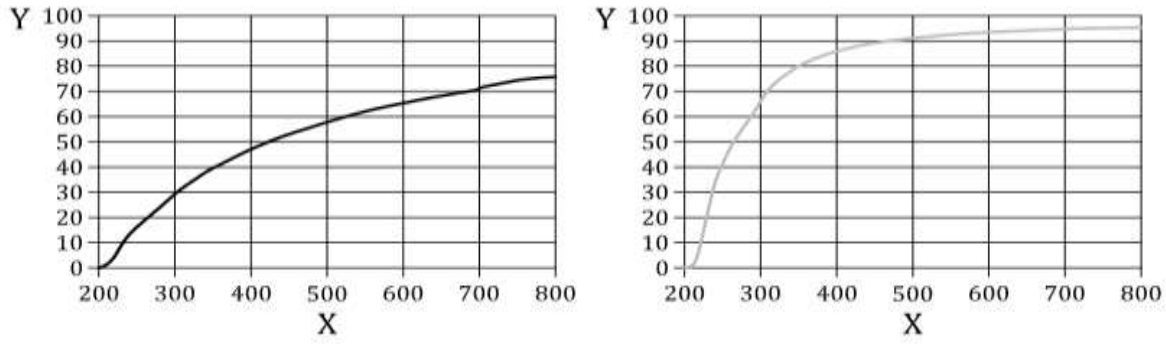
الف-۲-۴ عبور نوری

برای اندازه‌گیری از دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis، سلول کوارتز با طول مسیر نوری ۱۰ mm و ترازوی دقیق استفاده می‌شود.

یک تعلیقه آبی از نمونه iCNF با مقدار ماده خشک ٪ ۱ کسرجرمی با رقیق یا غلیظ کردن تهیه می‌شود. تعلیقه در سلول کوارتز ریخته می‌شود و سلول در نگهدارنده نمونه اسپکتروفتومتر[1] قرار می‌گیرد. باید تأیید شود که تعلیقه در سلول هیچ حبابی ندارد. عبور نور از تعلیقه با استفاده از منبع نوری با طول موج ۲۰۰ nm تا ۷۵۰ nm اندازه‌گیری می‌شود.

داده‌های متناظر برای عبور نور در شکل الف-۳ نشان داده شده‌است. همچنین به بند ب-۸ مراجعه شود.

1- Spectrophotometer



راهنما:

X طول موج (nm)

Y عبور (%)

یادآوری- نمونه iCNF نمایش داده‌شده در نمودار سمت راست، عبور بالاتر و بنابراین پراکنش بهتری را نشان می‌دهد.

شکل الف-۳- مثالی از نمودار عبور برحسب طول موج برای نمونه‌های iCNF تهیه‌شده به روش‌های مختلف

یادآوری- مرجع [12] اطلاعاتی در مورد نحوه ارزشیابی قابلیت پراکنش iCNFs در نمونه‌های iCNF ارائه می‌دهد.

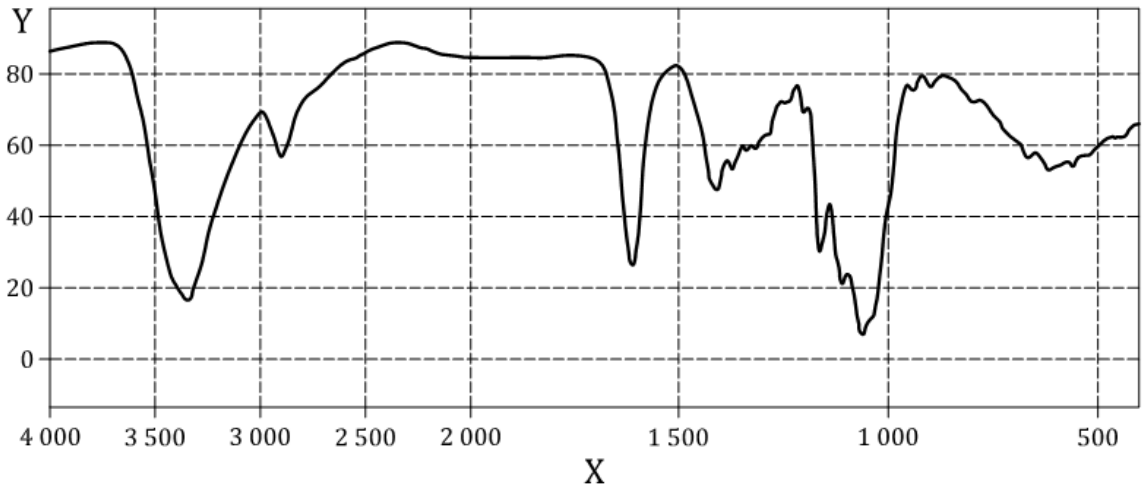
الف-۲-۵ گروه‌های عاملی سطحی: انواع

برای اندازه‌گیری از طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه استفاده می‌شود.

یک تعلیقه آبی رقیق‌شده از نمونه iCNF آبی (به‌عنوان مثال ٪ ۰٫۲ کسرجرمی) تهیه می‌شود. این تعلیقه در پتری‌دیش از جنس پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE)[1] در دمای اتاق خشک می‌شود تا یک فیلم به ضخامت ۵ µm تا ۳۰ µm تهیه شود. این فیلم در دمای ۲۳ °C و رطوبت نسبی ٪ ۵۰ تعادل یافته و برای اندازه‌گیری ازFT-IR به روش عبور استفاده می‌شود. توصیه می‌شود از تفکیک $4\ cm^{-1}$ استفاده کنید و بیش از ۲۵۶ اسکن جمع کنید. اندازه‌گیری طیفی، انواع گروه عاملی را که در نمونه‌ها وجود دارد، نشان می‌دهد. کربوکسیلات (فرم اسیدی یا نمکی) یا فسفات (فرم اسیدی یا نمکی) در نمونه‌های CNF به‌وسیله FT-IR به‌عنوان گروه‌های عاملی اضافه‌شده در حین ساخت مشاهده می‌شود که در مواد سلولزی اصلی، یافت نمی‌شود.

داده‌های متناظر که شناسایی گروه‌های عاملی را به‌وسیله FT-IR نشان می‌دهد در شکل الف-۴ نشان داده شده‌است. همچنین به بند ب-۱۱ مراجعه شود.

1- Polytetrafluoroethylene



راهنما:

X عدد موج (nm)

Y عبور

شکل الف-۴- طیف عبوری FT-IR از یک نمونه iCNF بین $500\ cm^{-1}$ تا $4000\ cm^{-1}$

یادآوری- مرجع [13] اطلاعاتی را در تعیین و شناسایی گروه‌های عاملی بر سطح iCNFs در نمونه‌های iCNF ارائه می‌دهد.

الف-۲-۶ گروه‌های عاملی سطحی: مقدار

الف-۲-۶-۱ آنالیز کمی اسیدهای کربوکسیلیک

از تیتراتور[1] اتوماتیک، بورِت خودکار و هدایت‌سنج برای آنالیز استفاده می‌شود.

یک نمونه iCNF خشک‌شده به‌روش انجمادی به‌عنوان ماده اولیه برای تیتراسیون تهیه می‌شود. ۵۰ ml تا ۱۵۰ ml آب دیونیزه‌شده درون بِشری ریخته می‌شود تا تعلیقه iCNF با غلظت بین ٪ ۰٫۲ کسرجرمی و ٪ ۰٫۴ کسرجرمی ایجاد شود. یک محلول ۰٫۰۲ مولار از NaCl (۵ ml) به تعلیقه iCNF اضافه شده و به‌خوبی مخلوط می‌شود. محلول ۰٫۱ مولار از HCl به تعلیقه iCNF اضافه می‌شود تا مقدار pH را ۲٫۰ تا ۲٫۴ تنظیم شود. پس از مخلوط کردن، محلول ۰٫۰۵ مولار NaOH به‌صورت قطره قطره به تعلیقه iCNF با سرعت ثابت ml/min ۰٫۱ اضافه می‌شود. اندازه‌گیری میزان هدایت و pH تعلیقه نمونه iCNF باید تا رسیدن pH به حدود ۱۱ ادامه یابد.

تیتراسیون هدایت‌سنجی شامل سه مرحله زیر است:

- مرحله ۱: خنثی‌سازی اسید قوی: HCl + NaOH؛

- مرحله ۲: خنثی‌سازی اسید ضعیف: سلولز-COOH + NaOH؛

1- Titrator

- مرحله ۳: پس از خنثی سازی کامل.

مصرف NaOH (0.05 M NaOH aq) در مرحله ۲ را از داده‌های منحنی pH و منحنی رسانایی بخوانید. مقدار اسیدهای کربوکسیلیک در نمونه iCNF با استفاده از فرمول الف-۲ محاسبه می‌شود:

$$n_{CA} = 0.05 \times (\frac{V_{s2}}{m_D}) \quad \text{(الف-۲)}$$

که در آن:

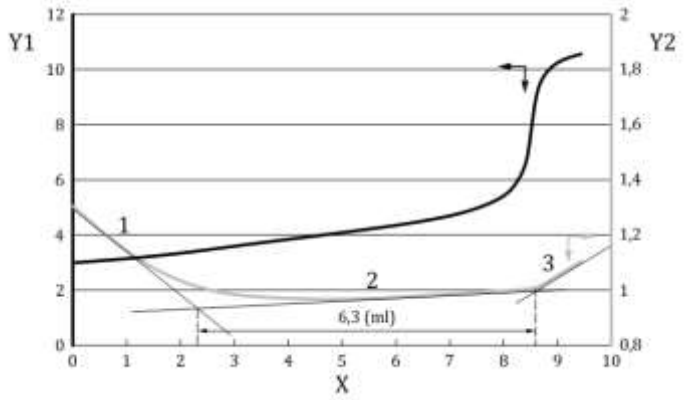
n_{CA} مقدار اسیدهای کربوکسیلیک (mol/g) است؛

۰٫۰۵ برحسب mol/l است؛

V_{s2} حجم NaOH(aq) در لیتر در مرحله دوم است؛

m_D جرم ماده خشک کل نمونه iCNF برحسب گرم است.

داده‌های متناظر برای تعیین مقدار اسید کربوکسیلیک در شکل الف-۵ نشان داده شده‌است.



راهنما:

X تیتر 0.05mol/l NaOH (ml)

Y1 pH

Y2 رسانایی (mS/cm)

1 خنثی‌سازی اسید قوی: HCl + NaOH

2 خنثی‌سازی اسید ضعیف: سلولز-COOH + NaOH

3 پس از خنثی‌سازی کامل: NaOH

مقدار COOH-=۰٫۰۵ [mmol/ml]×۶٫۳ [ml] / ۰٫۲۳۹۱[g استفاده‌شده، iCNFنمونه] =۱٫۳ [mmol/g]

شکل الف-۵- نمودار تیتر اسید-باز برای اسیدهای کربوکسیلیک در سطح نمونه iCNF

یادآوری- مرجع [14] اطلاعاتی در مورد تعیین مقدار کربوکسیلیک اسید iCNF اکسیدشده با واسطه TEMPO به‌وسیله تیتراسیون ارائه می‌دهد.

الف-۲-۶-۲ آنالیز کمّی اسیدهای فسفریک

از تیتراتور اتوماتیک، بورت خودکار و هدایت‌سنج برای آنالیز استفاده می‌شود.

یک تعلیقه آبی از نمونه iCNF (غلظت حدود ۱ g/l) برای آنالیز تهیه می‌شود. میزان ٪ ۱۰ حجمی تا ٪ ۲۰ حجمی از یک رزین تبادل کاتیونی اسید قوی به تعلیقه نمونه iCNF اضافه می‌شود و مخلوط به مدت ۲۰ تا ۳۰ دقیقه هم زده می‌شود تا تبادل یونی فراهم شود. پس از آن، رزین از طریق صافش از تعلیقه نمونه iCNF خارج می‌شود. حدود ۲۰۰ g از تعلیقه iCNF تعویض یونی شده، توزین شده و ٪ ۵ کسرجرمی NaCl (aq)، به‌منظور تنظیم هدایت الکتریکی تعلیقه به ۷۰ mS/m به تعلیقه اضافه می‌شود. هدایت الکتریکی تعلیقه و pH در حالی آنالیز می‌شود که محلول ۰٫۱ مولار NaOH aq با سرعت تزریق ثابت ۰٫۶ ml/min به تعلیقه اضافه می‌شود. آنالیز تا رسیدن pH تعلیقه به ۱۱ ادامه می‌یابد.

سه مرحله در تیتراسیون وجود دارد:

- هدایت الکتریکی کاهش می‌یابد (مرحله ۱)؛

- رسانایی کمی افزایش می‌یابد (مرحله ۲)؛

- رسانایی به شدت افزایش می‌یابد (مرحله ۳).

از داده‌های مربوط به مصرف ۰٫۱ NaOH aq مولار در مراحل ۱ و ۲، مقدار گروه‌های عاملی که اسیدیته ضعیف و اسیدیته قوی نشان می‌دهند به‌ترتیب با استفاده از فرمول‌های الف-۳ و الف-۴ محاسبه می‌شود:

$$n_{sa} = 0.1 \times (\frac{V_{S1}}{m_D}) \quad \text{(الف-۳)}$$

که در آن:

n_{sa} مقدار گروه‌های عاملی با اسیدیته قوی است (mmol/g)؛

۰٫۱ برحسب mmol/ml است؛

V_{S1} حجم مصرفی ۰٫۱ NaOH aq مولار(ml) در مرحله یک است.

$$n_{wa} = 0.1 \times (\frac{V_{S2}}{m_D}) \quad \text{(الف-۴)}$$

که در آن:

n_{wa} مقدار گروه‌های عاملی با اسیدیته ضعیف است (mmol/g)؛

۰٫۱ برحسب mmol/ml است؛

V_{S2} حجم مصرفی ۰٫۱ NaOH مولار (ml) در مرحله دو است.

یادآوری ۱- مرجع [15] اطلاعاتی را در مورد آنالیز کمّی اسیدهای فسفریک در iCNFs که از طریق فسفرافزایی تهیه شده‌است، ارائه می‌دهد.

یادآوری ۲- مرجع [16] اطلاعاتی را در مورد جداسازی پایدار گرمایی CNCs که از طریق آب‌کافت اسید فسفریک تهیه شده‌است، ارائه می‌دهد.

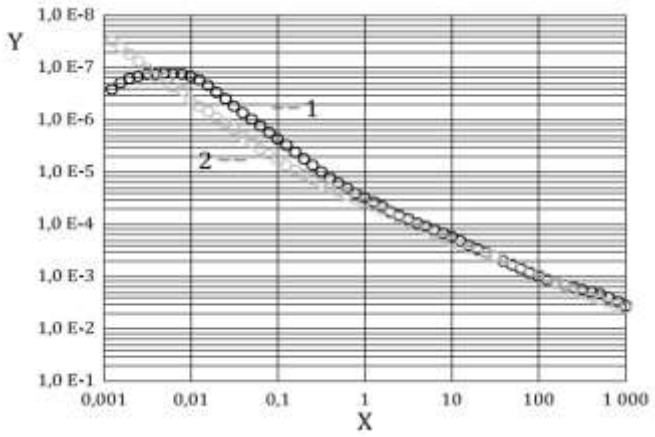
الف-۲-۷ گرانروی

برای اندازه‌گیری از گرانروی‌سنج چرخشی استفاده می‌شود.

گرانروی تعلیقه iCNF به‌عنوان یک مشخصه اساسی قابل‌توجه برای کاربردهای مایع، مهم است و داده‌های گرانروی به‌دست آمده در سرعت برشی پایین، تحت‌تأثیر طول iCNFs در تعلیقه قرار می‌گیرند.

آزمونه به‌صورت تعلیقه با ٪ ۱ کسرجرمی مقدار کل ماده خشک با رقیق کردن یا غلیظ کردن، برای اندازه‌گیری تهیه می‌شود. پس از تأیید چشمی از پراکنده بودن iCNFs، تعلیقه نمونه iCNF بیش از ۱۸ ساعت در دمای اتاق نگهداری می‌شود و برای اندازه‌گیری به‌صورت زیر استفاده می‌شود. از گرانروی‌سنج برای اندازه‌گیری گرانروی استفاده می‌شود و داده‌ها در دمای ۲۵ °C و سرعت برشی بین ۰٫۰۰۱ s تا ۱۰۰۰ s جمع‌آوری می‌شوند. با رسم نمودار گرانروی (mPa.s) برحسب سرعت برشی (s^{-1})، اطلاعات مفیدی در مورد خصوصیات سیال به‌دست می‌آید. داده‌های جمع‌آوری‌شده باید با جزییات شرایط آزمون بیان شود. این شرایط شامل ترکیب نمونه، غلظت نمونه و شرایط اندازه‌گیری است.

داده‌های متناظر برای گرانروی در شکل الف-۶ نشان داده شده است.



راهنما:

X سرعت برشی (s^{-1})
Y گرانروی (mPa.s)
1 افزایشی
2 کاهشی

شکل الف-۶- مثالی از نمودار دوبعدی (گرانروی برحسب سرعت برشی) گرانروی اندازه‌گیری‌شده برای یک نمونه iCNF

یادآوری ۱- مرجع [17] اطلاعاتی را در مورد چگونگی اندازه‌گیری گرانروی iCNFs ارائه می‌کند.

یادآوری ۲- مراجع [18] و [19] اطلاعاتی را در مورد چگونگی اندازه‌گیری گرانروی پلیمرها ارائه می‌کنند.

یادآوری ۳- مراجع [1] و [20] اطلاعاتی را در مورد ارتباط بین طول iCNFs و گرانروی محلول نمونه iCNF ارائه می‌کنند.

الف-۳ پروتکل‌های اندازه‌گیری برای مشخصه‌های توصیه‌شده

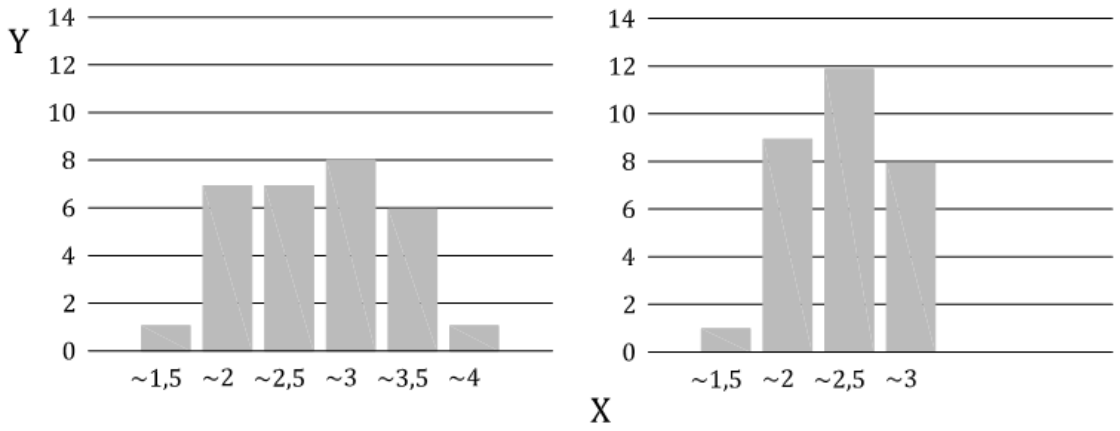
الف-۳-۱ پهنا و ارتفاع

وقتی پهنا و ارتفاع از نظر کمّی طبق زیربند ۵-۳-۱ اندازه‌گیری می‌شود، یک نرم‌افزار پردازش تصویر استفاده می‌شود. در اندازه‌گیری با استفاده از نرم‌افزار، کارور[1] می‌تواند از بین دو گزینه یکی را انتخاب کند: اندازه‌گیری خودکار یا پردازش دستی ورودی. پهنا برای هر لیف یک بار اندازه‌گیری می‌شود (پهن‌ترین نقطه). توصیه می‌شود تعداد کل اندازه‌گیری‌های پهنا حداقل ۲۵ باشد.

برای پروتکل‌های اندازه‌گیری معمول، به توضیحات پیوست **الف**، زیربند الف-۲-۱مراجعه شود. همچنین برای تصاویر TEM به پیوست **ب**، بند ب-۲ مراجعه شود.

داده‌های متناظر برای پهنا در شکل الف-۷ نشان داده شده‌است.

هیستوگرام‌های شکل الف-۷ توزیع پهنای دو نمونه مختلف iCNF را که به‌وسیله TEM اندازه‌گیری شده‌اند، نشان می‌دهند. محور x، طبقه‌های مربوط به پهنا و محور y، بسامد هر طبقه را نشان می‌دهد. در هر نمونه، پهنای ۳۰ iCNF اندازه‌گیری شد. می‌توان مشاهده کرد که داده‌های پهنا در حدود ۳ nm توزیع می‌شود که پهنای مورد انتظار از لیفچه اولیه مادر است.



راهنما:

X پهنای iCNFs (nm، اندازه‌گیری‌شده با TEM)

Y بسامد

شکل الف-۷- مثال‌هایی از هیستوگرام‌های توزیع پهنا برای iCNF

1- Operator

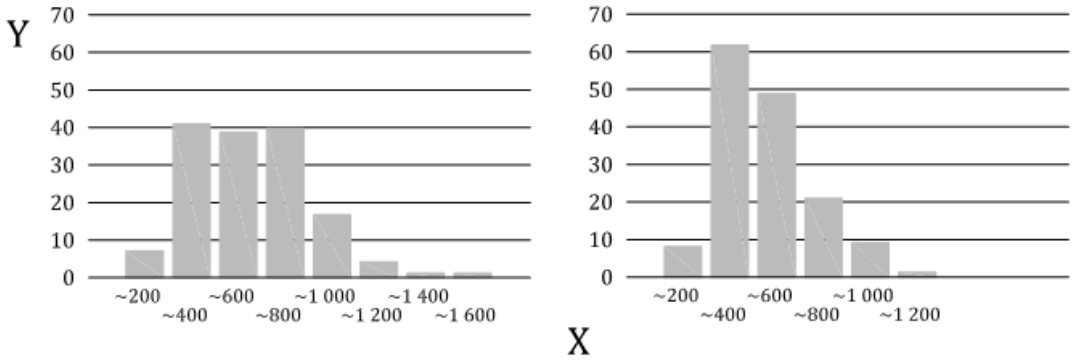
الف-۳-۲ طول

وقتی طول به‌صورت کمّی طبق زیربند ۵-۳-۲ اندازه‌گیری می‌شود، یک نرم‌افزار پردازش تصویر استفاده می‌شود. در اندازه‌گیری با استفاده از نرم‌افزار، کاربر می‌تواند از بین دو گزینه یکی را انتخاب کند: اندازه‌گیری خودکار یا پردازش دستی ورودی. تعداد طول اندازه‌گیری شده همانگونه که در زیربند ۵-۲-۱ توضیح داده شده‌است باید براساس توافق بین خریدار و فروشنده تصمیم‌گیری شود.

برای پروتکل‌های اندازه‌گیری معمول، به توضیحات پیوست **الف**، زیربند الف-۲-۱ مراجعه کنید.

داده‌های متناظر برای پهنا در شکل الف-۸ نشان داده شده‌است.

هیستوگرام‌های شکل الف-۸ توزیع طول دو نمونه مختلف iCNF که به‌وسیله TEM اندازه‌گیری شده‌اند را نشان می‌دهند. محور x طبقه‌های مربوط به طول و محور y بسامد هر طبقه را نشان می‌دهد. در هر نمونه، طول ۱۵۰ iCNF اندازه‌گیری شد. می‌توان مشاهده کرد که داده های طول iCNF بین ۲۰۰ nm تا ۱۰۰۰ nm توزیع شده‌اند و برخی به بالای ۱ µm می‌رسند.



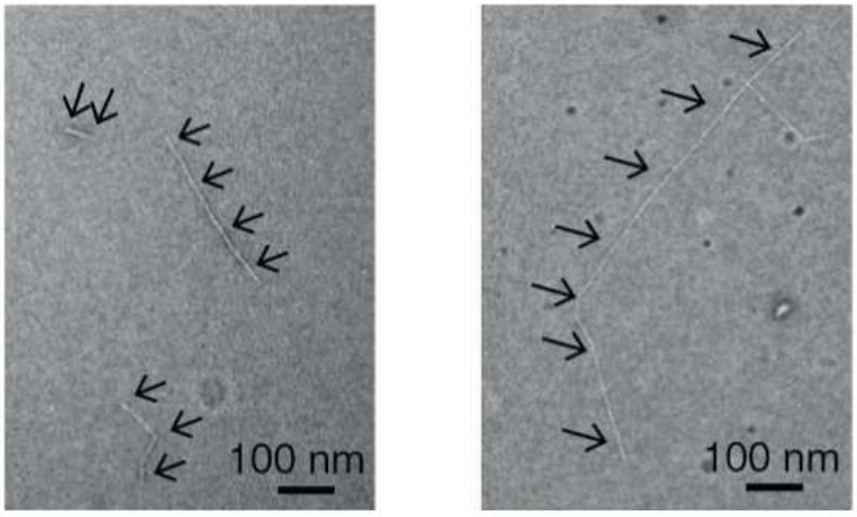
راهنما:

X طول iCNFs (nm، اندازه‌گیری‌شده با TEM)

Y بسامد

شکل الف-۸- مثال‌هایی از هیستوگرام‌های توزیع طول برای iCNF

تصاویر ارائه‌شده در شکل الف-۹ تصاویر TEM از iCNFs هستند. وقتی یک iCNF بیش از حد بلند است به‌طوری‌که در یک قاب تصویر قابل‌مشاهده نیست، می‌توان طول آن را با ترکیب چندین قاب تصویر که در آن iCNF مشاهده می‌شود، اندازه‌گیری کرد. غلظت تعلیقه iCNF و روش ته‌نشینی نمونه از فاکتورهای کلیدی برای دستیابی به تصاویری است که در آن یک iCNF مجزا به‌وضوح برای آنالیز اندازه قابل‌تشخیص است. روش تهیه نمونه در پیوست الف، زیربند الف-۲-۱ ارائه شده‌است.



شکل الف-۹- مثال‌هایی از تصاویر اندازه‌گیری طول iCNF

یادآوری- مرجع [21] اطلاعاتی در مورد تصاویر TEM از iCNFs را ارائه می‌دهد.

الف-۳-۳ توزیع وزن مولکولی

برای اندازه‌گیری از دستگاه‌های گاززدایی، پمپ تامین مایعات، نمونه‌گیرخودکار، ستون برای SEC، ستون محافظ، آون ستونی[1]، پراکندگی نور چندزاویه‌ای و آشکارساز ضریب شکست استفاده می‌شود.

متیلاسیون گروه‌های کربوکسیل در موقعیت C6 سلولز: برای متیلاسیون گروه‌های کربوکسیل برای اندازه‌گیری وزن مولکولی، ۰٫۱ g (جرم خشک‌شده در آون) از یک نمونه iCNF توزین‌شده و نمونه با ۵۰ ml آب مخلوط می‌شود تا به‌خوبی پراکنده شود. از HCl (aq) یک مولار به‌صورت قطره قطره به تعلیقه iCNF اضافه می‌شود تا pH محلول بین ۱٫۵ تا ۲٫۰ تنظیم شود. محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده می‌شود تا فرصت پروتون‌دارشدن گروه‌های کربوکسیل C6 فراهم شود. مواد پروتون‌دارشده با استفاده از سانتریفیوژ و سرریز کردن مایع رویی، چند بار با متانول شسته می‌شوند.

محلول روماند دور ریخته می‌شود و ۳۰ ml از DMAc، (N،N- دی متیل استوآمید) و ۶ ml از متانول به نمونه اضافه می‌شود. تعلیقه به‌خوبی در زیر جریان گاز نیتروژن، مخلوط می‌شود. مقدار ۰٫۵ ml از TMSD (تری‌متیل‌سیلیل‌دیازومتان) دو مولار به تعلیقه اضافه می‌شود و به مدت یک ساعت در دمای اتاق در اتمسفر نیتروژن هم زده می‌شود. برای تجزیه TMSD اضافی و تبدیل C6-COONa به C6-COOH، ۱٫۵ ml از اسید استیک ۵ مولار به تعلیقه اضافه می‌شود. تعلیقه با سانتریفیوژ و با استفاده از اتانول و الکل t-butyl به‌صورت متوالی شسته شده و سپس با خشک‌کن انجمادی خشک می‌شود.

اندازه‌گیری به‌وسیله SEC-MALS: ۱۶ mg از نمونه متیله‌شده در LiCl/DMAc ٪ ۸ به مدت ۲۴ ساعت حل می‌شود. غلظت محلول با رقیق کردن با DMAc به غلظت موردنظر ۱ g/l در LiCl/DMAc ٪ ۱ تنظیم

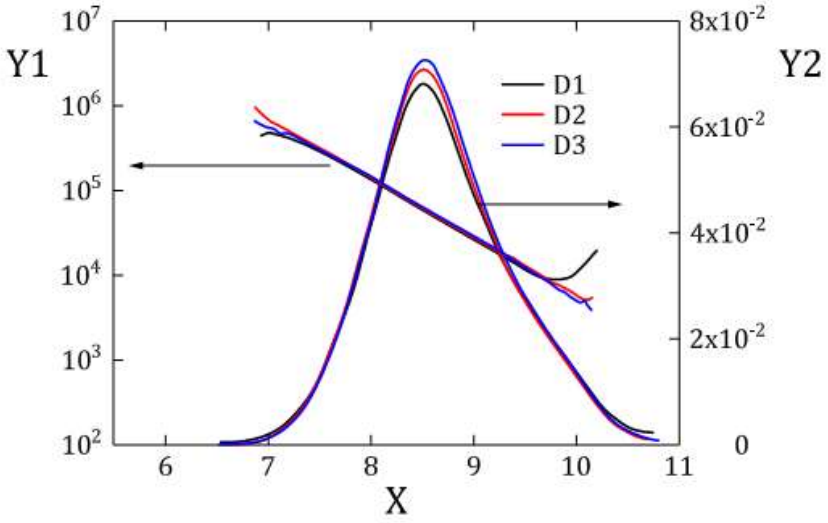
1- Column oven

می‌شود. محلول و حلال نمونه از طریق غشای PTFE ۰٫۴۵ µm صاف می‌شوند. شرایط اساسی SEC به‌شرح زیر است:

- غلظت نمونه: g/l ۰٫۵ تا g/l ۱؛
- حلّال: LiCl/DMAc ٪ ۱؛
- حجم تزریق: µl ۱۰۰؛
- میزان جریان: ml/min ۰٫۵؛
- دمای ستون: ۴۰°C؛
- دمای سلول آشکارساز برای MALS/RI: دمای اتاق؛
- نوع ستون: Shodex، KD-806M.

با استفاده از سامانه SEC-MALS، متوسط وزن مولکولی (Mw) اندازه‌گیری می‌شود (افزایش ضریب شکست: dn/dc=۰٫۱۲۱).

داده‌های متناظر برای توزیع وزن مولکولی در شکل الف-۱۰، نشان داده شده‌است.



راهنما:

X حجم شستشو (ml)

Y1 جرم مولکولی (g/mol)

Y2 غلظت (mg/ml)

شکل الف-۱۰- الگوهای شستشو SEC و نمودارهای جرم مولکولی نمونه‌های کربوکسیل متیله (D1، D2، D3) اندازه‌گیری‌شده با SEC-MALS با استفاده از LiCl/DMAc ٪ ۱ به‌عنوان یک ماده شوینده

یادآوری ۱- مرجع [22] اطلاعاتی در مورد اندازه‌گیری SEC-MALS سلولزهای اکسیدشده با واسطه TEMPO از طریق متیلاسیون گروه‌های کربوکسیل ارائه می‌دهد.

یادآوری ۲- مراجع [23] و [24] اطلاعاتی در مورد آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری توزیع وزن مولکولی ارائه می‌دهند.

یادآوری ۳- مراجع [25] و [26] و [27] اطلاعاتی در مورد روش تعریف و محاسبه Mw (متوسط وزن مولکولی) ارائه می‌دهند.

الف-۳-۴ نسبت ماده خشک روماند

برای اندازه‌گیری از جداکننده مرکزگریز، لوله سانتریفیوژ، طیف‌سنج UV-Vis و سلول کوارتز استفاده می‌شود. یک نمونه iCNF به‌صورت تعلیقه آبی با ٪ ۱ کسرجرمی و کاملا پراکنده، به‌عنوان ماده اولیه آماده می‌شود. به این تعلیقه آبی iCNF، آب دیونیزه‌شده به آرامی و تحت هم‌زدن (به‌عنوان مثال r/min ۳۰۰۰) به مدت min ۲۰ اضافه می‌شود، تا تعلیقه آبی iCNF با ٪ ۰٫۱ کسرجرمی تهیه شود. مقدار ml ۳۰ از نمونه تعلیقه iCNF با ٪ ۰٫۱ کسرجرمی به لوله سانتریفیوژ (ml ۵۰)، منتقل می‌شود و تحت شرایط ۱۲۰۰۰ دور به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ می‌شود و ml ۱۵ از ماده روماند با استفاده از پیپت با دقت خارج می‌شود. مقدار ماده خشک روماند طبق دستورالعمل‌های توضیح داده‌شده در زیربند الف-۲-۲ اندازه‌گیری می‌شود. مقدار ماده خشک آزمونه تعلیقه قبل از سانتریفیوژ کردن باید طبق زیربند الف-۲-۲ اندازه‌گیری شود.

نسبت ماده خشک روماند به‌صورت نسبت بین مقدار ماده خشک روماند به مقدار ماده خشک آزمونه تعلیقه قبل از سانتریفیوژ کردن محاسبه می‌شود.

الف-۳-۵ بلورینگی

برای اندازه‌گیری بلورینگی از طیف‌سنج NMR استفاده می‌شود.

پیش‌عمل‌آوری: یک نمونه iCNF خشک‌شده به روش انجمادی تهیه شده و در دمای °C ۲۳ و رطوبت نسبی ٪ ۵۰ قرار داده می‌شود. پس از ۲۴ ساعت قرارگیری در این شرایط، نمونه به روتور[1] نمونه NMR منتقل می‌شود.

اندازه‌گیری ^{13}C NMR حالت جامد: فرکانس لارمور MHz ۵۰ یا بیشتر برای هسته‌های ^{13}C استفاده می‌شود که با توالی پالسی CP-MAS استاندارد با زمان تماس ms ۲ و زمان تأخیر ۵ ثانیه حاصل می‌شود. تعداد اسکن‌ها ۱۰۰۰۰ یا بیشتر است. مقدار نمونه حدود mg ۵۰ تا mg ۱۰۰ است، اما درصورت نیاز بسته به اندازه روتور می‌توان از نمونه بیشتری استفاده کرد. نمونه باید کاملاً در روتور بسته شود (روتور MAS اکسید زیرکونیوم جاگیرشده[2] با کلاهک Kel-F یا معادل آن). جابجایی‌های شیمیایی به هگزامتیل بنزن (ppm ۱۷٫۴) یا آدامانتان[3] (ppm ۲۹٫۵) مربوط می‌شود.

تعیین بلورینگی: برای اندازه‌گیری از نرم‌افزار سفارشی تفکیک‌پذیری پیک با استفاده از تابع pseudo-Voigt استفاده می‌شود. پیک C4 از iCNF در طیف CP-MAS از طریق «واپیچش شکل خط»[4] pseudo-Voigt از پیک‌های C2 ، C3 و C5 جدا می‌شود. بلورینگی iCNF با استفاده از فرمول الف-۵ محاسبه می‌شود:

1- Rotor
2- Fitt
3- Adamante
4- Line shape deconvolution

$$C = 100 \times \left(\frac{A}{B}\right) \quad \text{(الف-۵)}$$

که در آن:

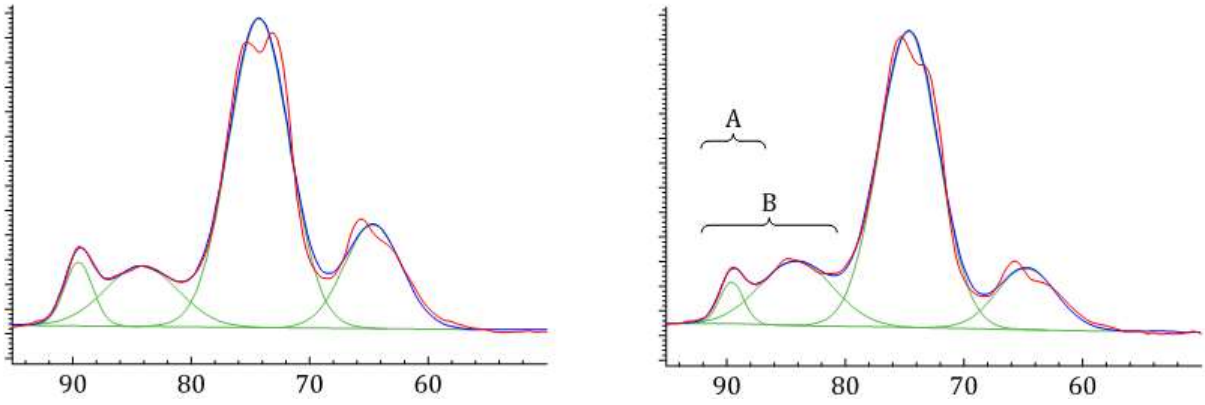
C درصد بلورینگی (٪)؛

A سطح پیک A (ناحیه ۸۷ ppm تا ۹۳ ppm اختصاص داده‌شده به C4 سلولز بلوری)؛

B سطح پیک B (ناحیه ۸۰ ppm تا ۹۳ ppm اختصاص داده‌شده به C4 سلولز).

در این روش اندازه‌گیری، هنگام مقایسه iCNF با خمیر کاغذ (مواد اولیه iCNF) ، مساحت پیک A (ناحیه ۸۷ ppm تا ۹۳ ppm اختصاص داده‌شده به C4 سلولز بلوری) iCNF کوچکتر از خمیر کاغذ است. دلیل این امر این است که iCNFs مساحت سطح بیشتری نسبت به خمیر دارند و C4 در سطح iCNF و همچنین خمیر کاغذ در بلورینگی شرکت نمی‌کند.

داده‌های متناظر برای بلورینگی در شکل الف-۱۱ نشان داده شده‌است.



الف-iCNF **ب-خمیر کاغذ**

راهنما:

X جابجایی شیمیایی (ppm)

A پیک A

B پیک B

یادآوری- برای مشاهده طیف کامل NMR، به پیوست **ب** شکل ب-۱۰مراجعه شود.

شکل الف-۱۱- پیک‌های C4 بین ppm ۸۲ و ۹۳ppm مشاهده‌شده با ^{13}C NMR

یادآوری ۱- مرجع [28] اطلاعاتی در مورد نحوه تعیین بلورینگی میکرولیفچه‌های سلولز به‌وسیله ^{13}C NMR ارائه می‌دهد.

یادآوری ۲- مرجع [29] اطلاعاتی در مورد اندازه‌گیری بلورینگی iCNF به‌وسیله NMR و XRD ارائه می‌دهد.

الف-۳-۶ پایداری گرمایی

برای اندازه‌گیری پایداری گرمایی از گرماوزن‌سنج استفاده می‌شود.

یک آزمونه iCNF خشک‌شده به‌روش انجمادی برای اندازه‌گیری پایداری گرمایی استفاده می‌شود. آزمونه در اتمسفر نیتروژن، از ۵۰ °C تا ۶۰۰ °C با سرعت ۱۰ °C/min حرارت داده می‌شود. رابطه بین دما و جرم نمونه با نمودار جرم نسبی (٪، محور y) به‌عنوان تابعی از دما (°C، محور x) گزارش می‌شود. جرم نسبی (٪) نسبت به جرم اولیه (٪ ۱۰۰) محاسبه می‌شود.

شکل ب-۸ مثالی از منحنی‌های گرماوزن‌سنجی یک iCNF را نشان می‌دهد.

یادآوری- مرجع [30] مثالی از پایداری گرمایی یک iCNF ارائه می‌دهد.

الف-۳-۷ مقدار خاکستر

برای اندازه‌گیری از بوته، کوره مافلی، ترازوی دقیق و دسیکاتور استفاده می‌شود.

از یک آزمونه iCNF خشک‌شده برای این اندازه‌گیری استفاده می‌شود. توصیه می‌شود از آزمونه خشک‌شده با وزن بیش از ۱ g استفاده کنید. آزمونه خشک‌شده در دمای اتاق داخل بوته قرار می‌گیرد و جرم بوته با آزمونه اندازه‌گیری می‌شود. بوته و آزمونه داخل کوره مافلی قرار داده می‌شود و دما به آرامی تا ۹۰۰ °C با نرخ ۲۰۰ °C/h افزایش می‌یابد. دمای احتراق برای چند ساعت از پیش تعیین شده و در ۹۰۰ °C نگه‌داشته می‌شود. سوختن تا جایی ادامه می‌یابد که دوده سیاه در بوته دیده نشود. بوته از کوره به دسیکاتور منتقل می‌شود و تا دمای اتاق سرد می‌شود. پس از خنک‌شدن بوته در دمای اتاق، بوته حاوی بقایای احتراق وزن می‌شود. مقدار خاکستر با استفاده از فرمول الف-۶ محاسبه می‌شود:

$$CA = 100 \times (\frac{m_R}{m_S}) \qquad \text{(الف-۶)}$$

که در آن:

C_A مقدار خاکستر در درصد کسرجرمی است؛

m_R (جرم بوته و بقایای احتراق) - (جرم خالص بوته) است؛

m_S (جرم بوته و آزمونه قبل از احتراق) - (جرم خالص بوته) است.

یادآوری- استاندارد ISO 2144 پروتکل‌های اندازه‌گیری مقدار خاکستر نانومواد سلولزی در دمای°C ۹۰۰ را بیان می‌کند.

الف-۳-۸ مقدار فلز محلول در اسید

برای اندازه‌گیری از پلاسمای جفت‌شده القایی- طیف‌سنجی نشر اتمی، ترازوی دقیق و کوره مافلی استفاده می‌شود.

آماده‌سازی آزمونه: برای تعیین عناصر اصلی، از جمله منیزیم، کلسیم، سدیم و پتاسیم، یک آزمونه g ۱ تا g ۲ (محاسبه‌شده پس از خشک‌شدن) توصیه می‌شود. برای عناصر فرعی از جمله منگنز، آهن و مس، آزمونه‌های g ۵ تا g ۱۰ توصیه می‌شود. اگر عناصر بسیار جزئی موردنیاز است، توصیه می‌شود از آزمونه‌های با جرم بیشتر از g ۱۰ استفاده کنید.

پیش‌عمل‌آوری آزمونه: با استفاده از روش مشابهی که برای اندازه‌گیری خاکستر استفاده می‌شود (به زیربند الف-۲-۸ مراجعه شود)، مواد آلی موجود در یک آزمونه خشک‌شده به روش انجمادی تجزیه و سوزانده می‌شود. پس از اتمام سوزاندن، ظرف از کوره مافلی خارج شده و سرد می‌شود. روی ظرف با شیشه ساعت پوشانده شده و ml ۴۰ تا ml ۵۰ اسید کلریدریک (۱+۱) به آرامی به ظرف اضافه می‌شود. شیشه ساعت با آب دیونیزه در ظرف شستشو داده‌شده و روی حمام بخار به مدت min ۳۰ حرارت داده‌می‌شود. پوشش برداشته شده و آبکشی می‌شود. به مدت ۳۰ دقیقه دیگر، گرمایش ادامه می‌یابد. مقدار ml ۱۰ اسید کلریدریک (۱+۱) و آب دیونیزه برای حل کردن نمک‌ها اضافه می‌شود. محلول با استفاده از کاغذ صافی در یک فلاسک حجمی ml ۱۰۰ صاف می‌شود، باقی‌مانده دوبار با استفاده از HCl رقیق شسته می‌شود. حجم کل با آب دیونیزه با استفاده از میکروسرنگ در ml۱۰۰ تنظیم می‌شود. نمونه‌های شاهد باید با همان مقدار از واکنشگرهای مورد استفاده در آزمون اما با حذف آزمونه تهیه شوند.

آماده‌سازی محلول استاندارد و محلول آزمون: محلول استاندارد چندعنصری طبق دستورالعمل هر سازنده تهیه می‌شود. یک کالیبراسیون برای هر فلز برای تهیه منحنی استاندارد انجام می‌شود. محلول ٪ ۳ تا ٪ ۵ (کسر حجمی) اسید نیتریک تهیه شده از اسید نیتریک غلیظ باید به‌عنوان یک کالیبراسیون استفاده شود. استانداردهای کار، در صورت لزوم، با رقیق کردن ml ۵ استاندارد اولیه چند عنصری به ml ۵۰۰ با استفاده اسید نیتریک ٪ ۳ تا ٪ ۵ ساخته می‌شود. محلول‌های آزمون بسته به غلظت‌های ماتریس نمونه یا آنالیت تهیه می‌شوند.

اندازه‌گیری: قبل از شروع اندازه‌گیری، دستگاه باید حداقل ۳۰ دقیقه گرم شود. اصلاح منحنی کالیبراسیون انجام می‌شود. سپس، جمع آوری داده‌های ICP-OES (ICP-AES) برای آزمونه پیاده‌سازی می‌شود.

یادآوری- استاندارد ISO 12830 پروتکل‌های اندازه‌گیری برای مقدار فلز محلول در اسید به‌وسیله OES-ICP را تعیین می‌کند.

الف-۳-۹ مقدار آلاینده آلی

برای اندازه‌گیری از طیف‌سنج NMR حالت جامد و پروب NMR استفاده می‌شود.

یک آزمونه iCNF خشک‌شده به روش انجمادی برای این اندازه‌گیری آماده می‌شود. آزمونه با جرم g ۰٫۰۵ تا g ۰٫۰۷ در دمای°C ۲۳ و رطوبت نسبی ٪ ۵۰ در روتور نمونه NMR (به‌عنوان مثال قطر mm ۳ و طول cm ۲ ساخته‌شده از زیرکونیا) فشرده می‌شود، سپس داده‌های طیف ^{13}C NMR CP-MAS از آزمونه به‌دست می‌آید.

طیف CP-MAS ^{13}C NMR از سلولزهای اصلی و اکسیدشده با واسطه TEMPO در پیوست ب، شکل ب-۹ نشان داده شده‌است. آلاینده‌هایی مانند لیگنین مشتق‌شده از مواد گیاهی را می‌توان به‌صورت کیفی از داده‌های طیفی NMR تشخیص داد.

الف-۳-۱۰ مقدار ماده محلول در استون

برای اندازه‌گیری از دستگاه استخراج سوکسله، گرم‌کن، ترازوی دقیق، ظرف توزین و آون ضدحلّال استفاده می‌شود.

هنگامی که نمونه iCNF به‌صورت تعلیقه است، یک آزمونه خشک‌شده به روش انجمادی با جرم g ۲ تا g ۱۰ تهیه شده و به‌عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود. آزمونه خشک‌شده به روش انجمادی در شرایط محیطی متعادل می‌شود تا زمانی که مقدار آب نمونه به مقدار اتمسفر برسد. عدم قطعیت در اندازه‌گیری جرم آزمونه باید کمتر از mg ۱ باشد. آزمونه به استخراج‌کننده سوکسله اضافه شده و با استون در حال جوش استخراج می‌شود. توصیه می‌شود فرایند استخراج حداقل برای ۱۶ چرخه تخلیه سیفون ادامه یابد. باید تأیید شود که هرگونه ماده لیفی یا سایر مواد نامحلول قابل‌مشاهده در مایع استخراج استون، وجود ندارد. درصورت لزوم صافش انجام می‌شود.

مایع استخراج استون به ظرفی که قبلاً توزین شده‌است منتقل می‌شود. عصاره استون در ظرف توزین در محفظه‌ای با هوا خشک می‌شود و سپس دوباره در دمای ۱۰۵ °C ± ۲ °C در آون به مدت h ۲ خشک

می‌شود. پس از سردشدن ظرف توزین در دمای اتاق در دسیکاتور، جرم خشک عصاره استون در محدوده عدم قطعیت mg ۰٫۱ توزین می‌شود. جرم عصاره استون در نمونه iCNF را می‌توان با استفاده از فرمول الف-۷ محاسبه کرد:

$$C_{AS} = (\frac{m_E}{m_{S-before}}) \times 100 \qquad \text{(الف-۷)}$$

که در آن:

C_{AS} مقدار ماده محلول در استون (به‌صورت درصد کسر جرمی) است؛

m_E جرم عصاره های استون خشک‌شده (گرم) است؛

$m_{S\text{-}before}$ جرم قبل از استخراج آزمونه خشک (گرم) است.

یادآوری- استاندارد ISO 14453 تعیین مواد محلول در استون را برای خمیرهای کاغذ بیان می‌کند.

الف-۳-۱۱ مقدار قند تشکیل‌دهنده

از کروماتوگراف مایع با کارایی بالا یا کروماتوگراف یونی با آشکارساز برای تشخیص مونوساکاریدها و برای اندازه‌گیری از اتوکلاو استفاده می‌شود.

آماده‌سازی اسید آب‌کافت‌شده: حدود ۰٫۳ g از یک نمونه iCNF خشک‌شده به روش انجمادی توزین شده و به یک بشر ۱۰۰ ml اضافه می‌شود. محلول ٪ ۷۲ H_2SO_4 (دقیقاً ۳ ml) با پیپت به نمونه iCNF اضافه می‌شود. بشر در حمام آب با دمای ثابت در دمای ۳۰°C غوطه‌ور می‌شود. درصورت لزوم، محتویات بشر با یک میله شیشه‌ای مخلوط می‌شود. آب (۸۴ ml) به آرامی در بشر ریخته شده و خوب مخلوط می‌شود. محلول به یک بطری شیشه‌ای مقاوم در برابر فشار منتقل می‌شود. بطری محکم بسته شده و به مدت یک ساعت در دمای ۱۲۰ °C در اتوکلاو قرار داده می‌شود. پس از سردشدن بطری تا دمای اتاق، مایع از طریق یک صافی شیشه‌ای که از قبل توزین شده‌است، صاف می‌شود. مایع شستشو به مایع صاف‌شده اضافه می‌شود تا حجم آن در ۱۰۰ ml تنظیم شود. از این مایع برای اندازه‌گیری قندها استفاده می‌شود.

تعیین قند: آنالیز کمّی هر مونوساکارید از طریق جداسازی با استفاده از HPLC و IC و روش منحنی کالیبراسیون انجام می‌شود.

اندازه‌گیری نسبت باقی‌مانده پس از تف‌کافت[1]: پس از صافش، صافی شیشه‌ای در دمای ۱۰۵ °C به مدت دو ساعت خشک می‌شود. صافی به همراه سیلیکا ژل به یک دسیکاتور منتقل می‌شود و تا دمای اتاق سرد می‌شود. بعد از ۴۵ دقیقه جرم صافی اندازه‌گیری می‌شود. نسبت باقی‌مانده جرم بعد از تف‌کافت با فرمول الف-۸ محاسبه می‌شود.

$$C_S = \left(\frac{m_{F-with} - m_{F-without}}{m_{US}}\right) \times 100 \qquad \text{(الف-۸)}$$

که در آن:

C_s مقدار قند تشکیل‌دهنده به‌صورت درصد کسر جرمی است؛

$m_{F\text{-}with}$ جرم صافی با نمونه است؛

$m_{F\text{-}without}$ جرم صافی بدون نمونه است؛

m_{US} جرم نمونه استقاده شده‌است.

روش تعیین نسبت بازیابی هر مونوساکارید برای تصحیح تجزیه بیش از حد: طی آزمون آب‌کافت، قندها می‌توانند از طریق واکنش تجزیه بیش از حد، تجزیه شوند. مقدار هر مونوساکارید (قند جزء) بازیابی‌شده برای تصحیح تجزیه بیش از حد قندها، تعیین می‌شود. یکی از راه حل‌های تکراری به‌عنوان مرجع در طول آزمون تجزیه حرارتی استفاده می‌شود، یعنی از همان روش آزمونی که در روش‌های بالا از جمله آب‌کافت شرح داده شده‌است، استفاده می‌شود. پس از خنک شدن، آب به محلول اتوکلاو اضافه می‌شود تا حجم کل به ۱۰۰ ml برسد (مایع a). آب به محلول دیگر اضافه می‌شود تا حجم کل به ۱۰۰ ml برسد (مایع b). طبق روش فوق، غلظت هر مونوساکارید در مایعات a و b آنالیز می‌شود. پس از آب‌کافت، کسر بازیابی برای هر مونوساکارید محاسبه می‌شود. تصحیح قسمت تجزیه بیش از حد قندها با ضرب غلظت مونوساکارید قبل از

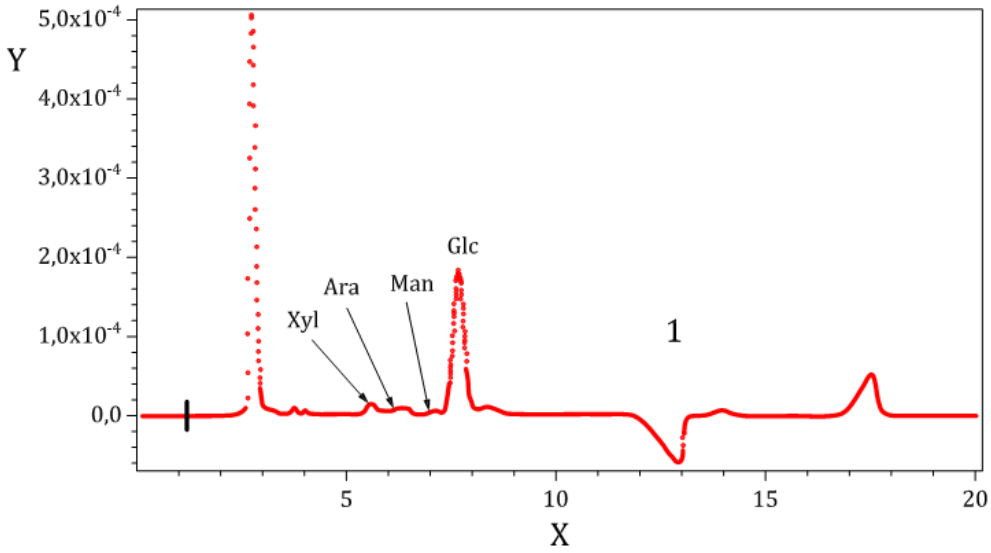
1- Pyrolysis

تصحیح در عکس کسر بازیابی انجام می‌شود. این داده با عنوان «غلظت اصلاح‌شده مونوساکارید» نامیده می‌شوند.

فاکتور مقیاس: ضریب مقیاس از مونوساکارید تا پلی‌ساکارید برای هگزوز[۱] ۰٫۹ و برای پنتوز[۲] ۰٫۸۸ است.

داده متناظر برای قندهای تشکیل‌دهنده در شکل الف-۱۲ نشان داده شده‌است.

قندهای تشکیل‌دهنده خمیرکاغذها، گلوکز (Glc)، مانوز[۳] (Man)، زیلوز[۴] (Xyl) و آرابینوز[۵] (Ara) هستند.



راهنما:

X زمان (دقیقه)

Y ضریب شکست افتراقی (RIU)

1 اینوزیتول (استاندارد داخلی)

شکل الف-۱۲- نمونه‌ای از آنالیز قند تشکیل‌دهنده نمونه‌های iCNF به‌وسیله HPLC

یادآوری- مرجع [31] اطلاعاتی در مورد روش تحلیلی برای تعیین کربوهیدرات‌های ساختاری در زیست‌توده[۶] ارائه می‌دهد.

2- Hexose
3- Pentose
1- Mannose
2- Xxylose
3- Arainose
4- Biomass

پیوست ب
(آگاهی‌دهنده)
توصیف نانولیفچه‌های سلولزی مجزاشده (iCNF)

ب-۱ کلیات

در مورد خمیر چوب، لیفچه‌های اولیه با ابعاد سطح مقطع حدود nm ۳ را می‌توان مشاهده کرد، اما این لیفچه‌ها به‌عنوان بخشی از لیف سلولزی هستند که در آن لیفچه‌های اولیه به همدیگر به‌وسیله جاذبه بین مولکولی به نام «پیوند هیدروژنی» چسبیده‌اند.

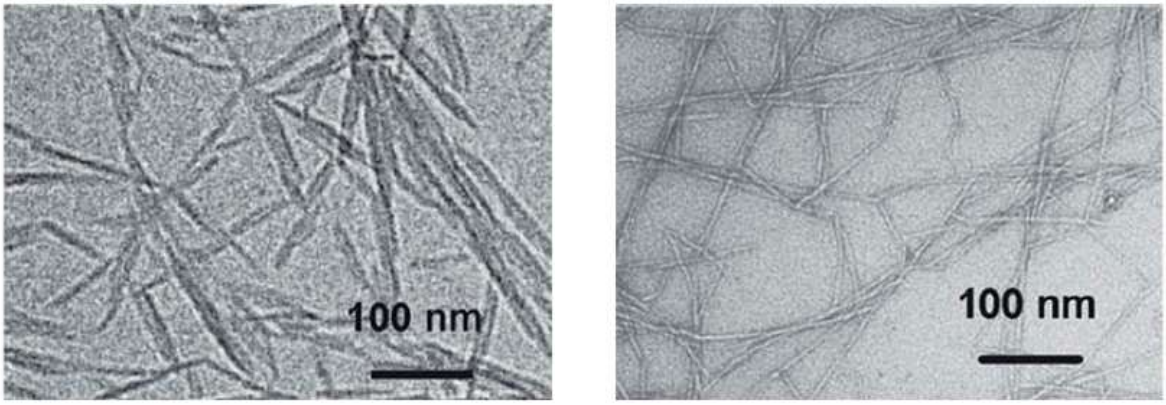
iCNF به استخراج مصنوعی لیفچه‌های عنصری از مواد سلولز طبیعی مانند خمیر کاغذ که شامل دسته‌ای از لیفچه عنصری است، اشاره دارد. هنگامی که یک لیفچه اولیه به‌صورت iCNF از طریق اکسایش با واسطه TEMPO و پس از آن با عملیات مکانیکی استخراج می‌شود، الکل‌های اولیه سطح iCNF به گروه‌های کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شوند. به‌دلیل وجود اسیدهای کربوکسیلیک در سطح iCNFs ، می‌توان به‌خوبی آنها را در حلال‌هایی مانند آب پراکنده کرد. انواع دیگری از iCNFs وجود دارد، مانند iCNFs که دارای استرهای فسفاتی در سطح هستند و می‌توانند به‌خوبی در آب یا سایر حلال‌ها پراکنده شوند.

بنابراین، هنگامی که iCNFs از یک خمیر چوب مشتق می‌شوند، یک تعلیقه آبی از iCNFs به وضعیتی اشاره دارد که در آن لیفچه‌های سلولزی اصلاح شیمیایی‌شده با قطر حدود nm ۳ پس از یک‌دست‌شدن از طریق یک عمل‌آوری مکانیکی به‌خوبی در آب پراکنده می‌شوند. این پهنا مشابه پهنای یک لیفچه اولیه طبیعی است.

مراجع [12]، [4]و [32] چندین شکل ارائه می‌دهند که ساختار و خواص iCNFs را توضیح می‌دهد.

ب-۲ ریخت‌شناسی و اندازه iCNF در مقایسه با CNC

هنگامی‌که از خمیر چوب به‌عنوان مواد اولیه استفاده می‌شود، پهنای iCNFs حدود nm ۳ است که برابر با پهنای مورد انتظار لیفچه‌های اولیه طبیعی است. پهنای iCNFs کوچکتر از CNCs و طول iCNFs بیشتر از CNCs است. وسعت توزیع سطح مقطع برای iCNFs از CNCs کوچکتر است. نانولیفچه‌های مجزا شده با قابلیت پراکندگی زیاد در آب هستند، درحالی‌که CNCs تمایل به تشکیل انبوهه دارند. به شکل ب-۱ مراجعه شود.



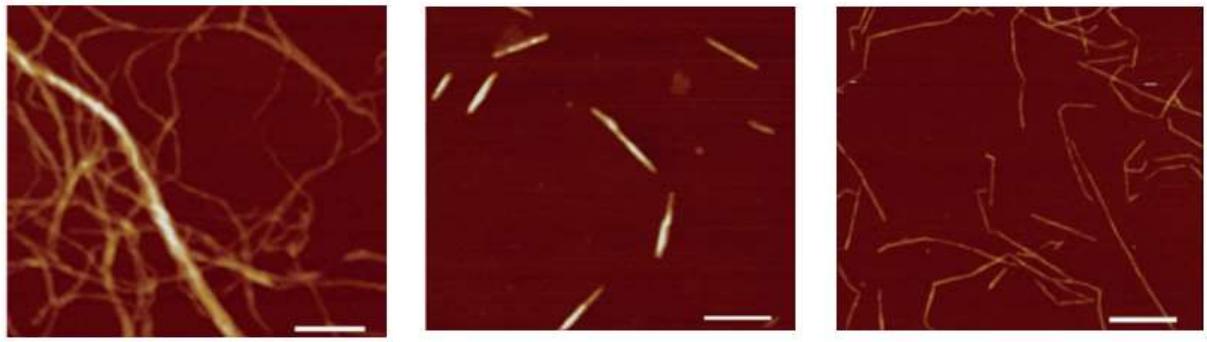
الف- iCNF **ب- CNCs**

یادآوری- برگرفته از مراجع [33]، [34] و [35]

شکل ب-۱- تصاویر TEM از چوب

ب-۳ تفاوت بین iCNFs، CNCs و CNFs

تصاویر AFM از iCNFs، CNCs و CNFs در شکل ب-۲ نشان داده شده‌است. هنگام استفاده از خمیر چوب به‌عنوان ماده اولیه، پهنای iCNFs، CNCs و CNFs به‌ترتیب حدود ۳ nm، حدود ۶ nm و بیش از ۱۰ nm است. اندازه سطح مقطع iCNFs با لیفچه‌های اولیه از مواد سلولزی طبیعی یکسان است (در مورد چوب حدود ۳ nm). اگرچه انواع CNF وجود دارد، اما نوع عمومی CNFs مخلوطی از الیاف ریز و ضخیم است. پهنای آنها از iCNFs بیشتر است.



الف- iCNFs **ب- CNCs** **پ- CNFs**

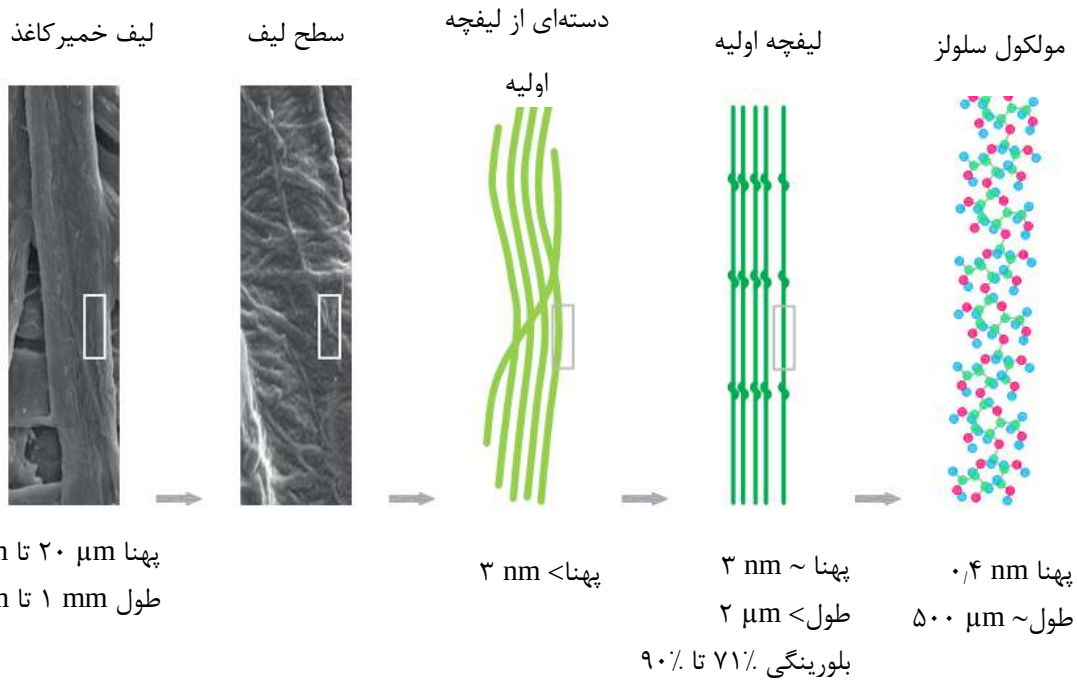
یادآوری ۱- نوار مقیاس در هر تصویر ۲۰۰ nm را نشان می‌دهد.

یادآوری ۲- برگرفته از مرجع [35]

شکل ب-۲- تصاویر AFM

ب-۴ لیفچه‌های اولیه مادر

در سلسله مراتب ساختاری سلولز چوب، واحد ساختاری یک لیفچه اولیه است که بین دسته‌ای از لیفچه‌های اولیه با پهنای< ۱۵ nm و مولکول‌های سلولزی که پهنای آنها حدود ۰٫۴ nm است قرار دارد. (به شکل ب-۳ مراجعه شود). پهنای الیاف اولیه مشتق‌شده از خمیر چوب معمولاً حدود ۳ nm است و طول آن می‌تواند به بیش از ۲ µm برسد. با توجه به نیروهای جاذبه بین مولکولی از جمله پیوند هیدروژنی، از هم مجزا کردن لیفچه‌های اولیه مادر دشوار است. مرجع [32] اطلاعاتی در مورد ساختار سلسله مراتبی سلولز چوب ارائه می‌دهد.



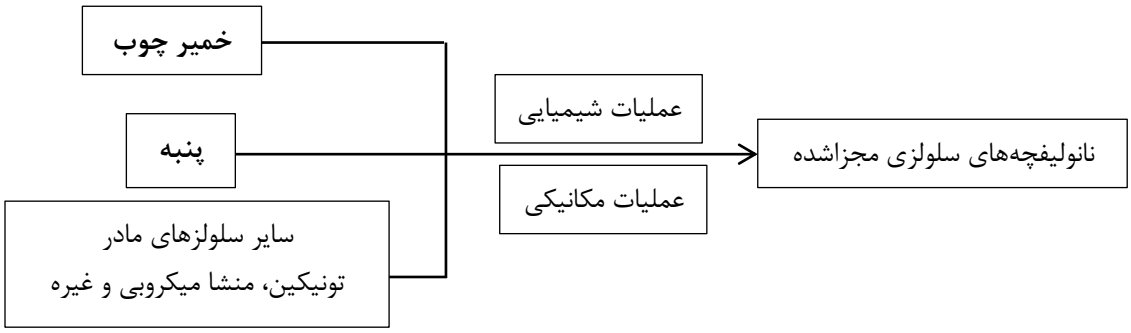
شکل ب-۳- ساختار سلسله مراتبی سلولز چوبی

یادآوری- اصلاح‌شده از یک شکل در مرجع [32].

ب-۵ روش اجرایی کلی برای تهیه iCNFs

نانولیفچه‌های سلولزی مجزاشده می‌توانند مستقیماً از مواد طبیعی سلولز شامل خمیر چوب، پنبه و دیگر سلولز بلورین، به‌عنوان مثال، از طریق اکسایش با واسطه TEMPO سپس یک عملیات مکانیکی جزئی ساخته شوند. اندازه‌های مقطع عرضی iCNFs بسته به نوع سلولز مورداستفاده به‌عنوان مواد اولیه متفاوت است. هنگام استفاده از خمیر چوب به‌عنوان ماده اولیه، پهنای iCNF حدود ۳ nm است. سایر مشتقات TEMPO نیز می‌توانند به عنوان کاتالیزور برای تهیه iCNF استفاده شوند. علاوه‌براین، گزارش شده‌است که iCNF را می‌توان با استفاده از اسید فسفریک تهیه کرد. روش‌های دیگر تولید در آینده می‌توانند توسعه پیدا کنند. در طول عملیات شیمیایی، مخلوط خمیر کاغذ (مواد اولیه) و واکنشگرها (اکسیدان و کاتالیزور) را می‌تواند به مخلوطی متشکل از iCNFs و مواد شیمیایی مصرف شده/مصرف نشده تبدیل شود. نانولیفچه‌های

سلولزی مجزاشده و مواد شیمیایی را می‌توان با روش‌های ساده‌ای مانند فیلترکردن و شستشو به راحتی جدا کرد. برای تهیه iCNFs نیازی به سایر عملیات خاص مانند تجزیه و دیالیز نیست.



شکل ب-۴- مثالی از فرایندهای تولید iCNFs

ب-۶ تفاوت در گروه‌های سطحی: لیفچه‌های اولیه و iCNFs

تفاوت بین لیفچه‌های اولیه طبیعی و iCNFs وجود گروه‌های عاملی مختلف در سطح لیفچه‌ها است. لیفچه اولیه فقط از مولکول‌های سلولز ساخته شده‌است، بنابراین گروه‌های عاملی در سطح لیفچه‌های اولیه گروه‌های الکلی اولیه و الکلی ثانویه واحدهای گلوکز هستند که مولکول‌های سلولز را تشکیل می‌دهند. وقتی iCNFs به‌طور مصنوعی از مواد طبیعی سلولزی از جمله خمیر کاغذ استخراج می‌شوند، سطح iCNFs به‌صورت جزئی یا کامل به‌وسیله گروه‌های عاملی مانند کربوکسیلیک اسیدها یا گروه‌های فسفات اصلاح می‌شود. به‌عنوان مثال، اگر از اکسایش با واسطه TEMPO برای استخراج iCNFs استفاده شود، الکل‌های اولیه لیفچه‌های اولیه به اسیدهای کربوکسیلیک iCNF تبدیل می‌شوند.

در شکل ب-۵، همه الکل‌های اولیه لیفچه‌های اولیه به اسیدهای کربوکسیلیک تبدیل می‌شوند، اما عملاً iCNFs بسته به شرایط اکسیدکنندگی می‌توانند مقدار کمی الکل اولیه داشته باشند.

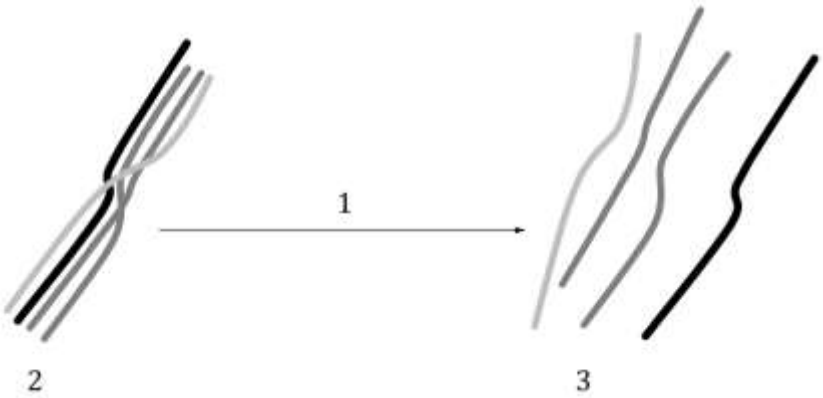
الف- لیفچه اولیه مادر ب-iCNF ساخته‌شده از طریق اکسایش

شکل ب-۵- تفاوت در گروه‌های عاملی سطحی لیفچه‌های اولیه مادر در برابر iCNFs

ب-۷ نیروی پراکندگی iCNF

لیفچه‌های اولیه طبیعی به‌صورت دسته‌ای در الیاف سلولزی طبیعی مانند الیاف خمیر کاغذ وجود دارند و به دلیل برهم‌کنش پیوند هیدروژنی بین آنها هرگز خودبه‌خود جدا نمی‌شوند. وقتی iCNFs از الیاف سلولزی طبیعی تهیه می‌شوند، گروه‌های عاملی بارداری را روی سطح الیاف وارد می‌کنند. به‌عنوان مثال، وقتی iCNF به‌وسیله اکسایش با واسطه TEMPO آماده می‌شود، گروه‌های اولیه هیدروکسیل در سطح iCNF به گروه‌های کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شوند. به‌دلیل دافعه الکترواستاتیکی بین گروه‌های عاملی اضافه‌شده، iCNFs می‌توانند پراکنده شوند تا در محیطی مانند آب، تعلیقه پایدار ایجاد کنند. نیروی پراکندگی iCNF بستگی به مقدار گروه‌های عاملی اضافه‌شده بر سطح آنها دارد. سایرگروه‌های عاملی موجود در سطح iCNFs که می‌توانند به خوبی در آب پراکنده شوند شامل گروه‌های فسفات هستند. به شکل ب-۶ مراجعه شود.

در مدل تشریحی در سمت چپ شکل، فاصله بین لیفچه‌های اولیه بزرگتر از مقدار واقعی نشان داده شده‌است. مرجع [36] نشان می‌دهد که لیفچه‌های اولیه طبیعی (ساختارهای ریزبلورین[1]) در دیواره‌های سلولی و فاصله بین لیفچه‌های اولیه را می‌توان با استفاده از رنگ‌آمیزی مناسب در زیر میکروسکوپ الکترونی مشاهده کرد.



راهنما:

1 عملیات شیمیایی/مکانیکی

2 دسته‌ای از لیفچه‌های اولیه با برهم‌کنش پیوندهای هیدروژنی

3 iCNF پراکنده شده با دافعه الکترواستاتیکی

شکل ب-۶- تصویر بیان‌کننده قابلیت پراکندگی iCNF

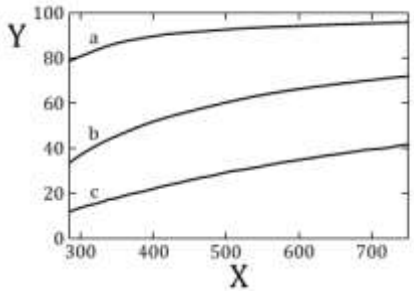
ب-۸ ارتباط بین قابلیت پراکندگی نمونه iCNF و مقدار گروه‌های عاملی روی iCNF

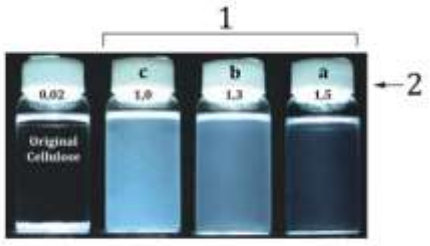
یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های iCNFs پراکندگی خوب در آب و سایر حلال‌ها است. میزان پراکندگی iCNF تحت‌تأثیر مقدار گروه‌های عاملی روی سطح لیفچه است. علاوه‌براین، مقدار گروه‌های عاملی را می‌توان از

1- Microcrystalline

تفاوت در عبور نور تعلیقه‌های آبی iCNF تخمین زد. چنین گرایشی را می‌توان به‌صورت تفاوت عبور نور با استفاده از طیف‌سنجی فرا بنفش-مرئی تشخیص داد.

خمیر چوب، ماده اولیه برای ساختن iCNF (ویال سمت چپ، قبل از اکسایش TEMPO، مقدار اسیدهای کربوکسیلیک/لیفچه = ۰٫۰۲ mmol/g) از دسته‌های لیف ساخته شده‌است و به راحتی در آب رسوب می‌کند زیرا خمیرهای مادر مقدار کمی کربوکسیلیک اسید داشته و آب‌گریز هستند. بااین‌حال، پس از وارد کردن اسیدهای کربوکسیلیک بر روی سطح لیفچه‌های اولیه که از خمیرهای کاغذ از طریق اکسایش TEMPO به‌دست می‌آیند، می‌توان یک iCNF یا لیفچه اولیه اصلاح‌شده با سطح آب‌دوست را به‌دست آورد. نانولیفچه سلولزی می‌تواند در آب معلق باشد (ویال‌های a تا c، هر ویال حاوی درصد جرم یکسانی از ماده خشک است). ویال‌های a تا c رابطه بین پراکندگی iCNF و میزان اسیدهای کربوکسیلیک که بر روی سطح iCNF وارد شده‌اند را نشان می‌دهند. هنگامی که مقادیر نسبتاً کمتری از اسیدهای کربوکسیلیک (ویال c، ۱mmol/g) وارد شد ، تعلیقه آبی iCNF کدر می‌شود. هنگامی که اسیدهای کربوکسیلیک بیشتری بر روی iCNF وجود دارد (ویال a، ۱٫۵ mmol/g)، تعلیقه آبی iCNF می‌تواند شفاف شود. این تفاوت را می‌توان با دافعه الکترواستاتیایی بین یک iCNF و دیگری توضیح داد. هرچه گروه‌های عاملی بیشتری روی سطح iCNFs وارد شوند، درهم‌تنیدگی[1] iCNFs کاهش می‌یابد. رابطه بین مقدار گروه‌های عاملی روی سطح iCNFs و عبور نوری تعلیقه‌های آبی iCNF در شکل ب-۷ نشان داده شده است.





راهنما:

X طول موج (nm)

Y عبور (٪)

1 سلولز اکسید شده TEMPO

2 مقدار کربوکسیلات (mmol/g)

یادآوری ۱- ویال با برچسب «سلولز اصلی»، خمیر چوب با مقدار ۰٫۰۲ mmol/g کربوکسیلیک اسید است. ویال‌های a، b، و c به‌ترتیب دارای مقدار کربوکسیلیک اسید ۱٫۰mmol/g، ۱٫۳ mmol/g و ۱٫۵ mmol/g هستند.

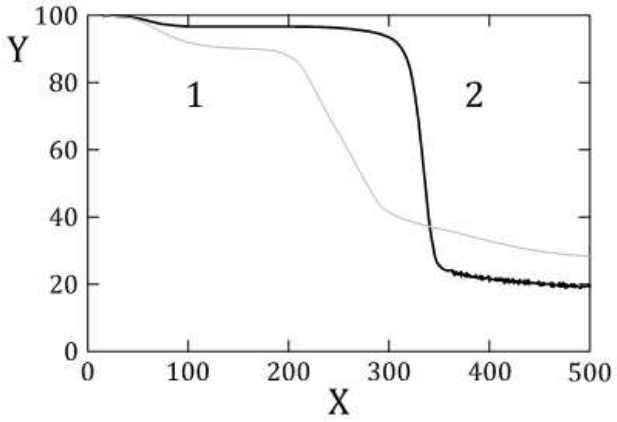
یادآوری ۲- برگرفته از مرجع [32].

شکل ب-۷- عبور نور یک iCNF با درجه‌های مختلف کربوکسیله‌شدن از طریق اکسایش TEMPO

1- Entanglement

ب-۹ پایداری گرمایی نمونه iCNF

پایداری گرمایی یک نمونه iCNF را می‌توان با استفاده از آنالیزگر گرماوزن‌سنجی اندازه‌گیری کرد. نمونه‌ای از منحنی‌های گرماوزن‌سنجی سلولز چوب و iCNF در زیر نشان داده شده‌است. مقدار و نوع گروه‌های عاملی روی سطح یک iCNF بر پایداری گرمایی و روند تخریب و در نتیجه منحنی TGA یک iCNF تأثیر می‌گذارد.



راهنما:

X دما (°C)

Y جرم نسبی (٪)

1 سلولز اکسیدشده TEMPO

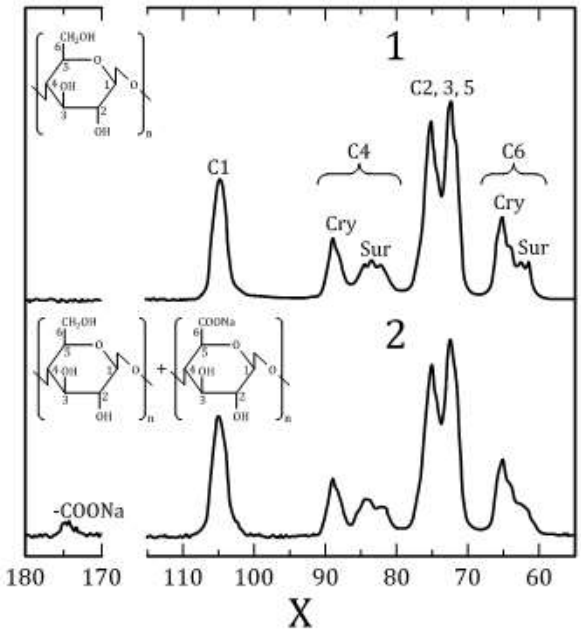
2 سلولز چوب اصلی

یادآوری- برگرفته از مرجع [30].

شکل ب-۸- مثالی از منحنی‌های گرماوزن‌سنجی از یک iCNF (سلولز اکسیدشده TEMPO) و سلولز چوب اصلی اندازه‌گیری‌شده در اتمسفر نیتروژن

ب-۱۰ طیف 13C NMR از نمونه iCNF

برای آشکارسازی اسیدهای کربوکسیلیک در سطح یک iCNF استفاده از NMR C^{13} مفید است. پس از اکسایش با واسطه TEMPO، پیک‌ها در حدود ۶۵ ppm (C6 در سطح لیفچه سلولز) کاهش یافته و پیک‌های جدید در حدود ۱۷۵ ppm(اختصاص داده‌شده به COONa-) ظاهر شده‌اند. پیک‌های بین ۸۰ ppm و ۹۵ ppm (مربوط به C4) به دو نوع سیگنال اختصاص داده می‌شوند: Cry (منطقه بلورین، داخل لیفچه‌ها) و Sur (غیربلورین، سطوح لیفچه‌ها). وقتی یک نمونه iCNF شامل همی سلولز و/یا لیگنین باشد، استفاده از برخی از روش‌های تکمیلی NMR می‌تواند مفید باشد [36] [37] [38].



راهنما:

X Ppm

1 سلولز اصلی

2 سلولز اکسیدشده TEMPO

Cry منطقه بلورین، داخل لیفچه‌ها

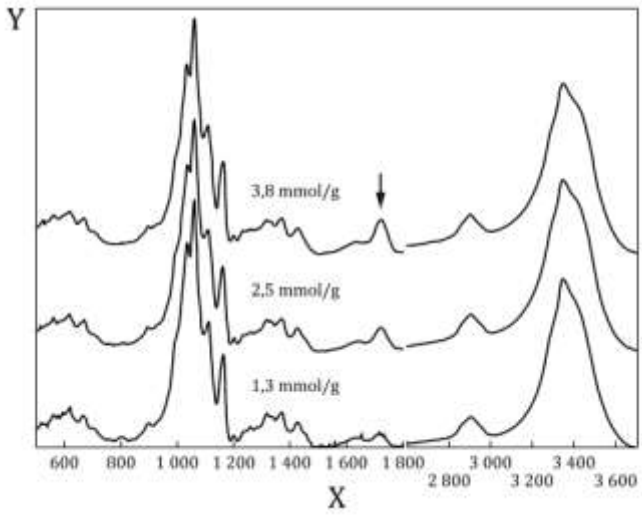
Sur غیر بلورین، سطح لیفچه‌ها

یادآوری- برگرفته از مرجع [39]

شکل ب-۹- طیف CP-MAS 13C NMR از سلولز اصلی و سلولز اکسیدشده TEMPO مرتبط با گروه‌های کربوکسیلیک اسید واردشده از واکنش اکسایش

ب-۱۱ طیف FT-IR از iCNF

گروه‌های عاملی روی سطح iCNF را می‌توان با استفاده از اندازه‌گیری طیف FT-IR تشخیص داد. هنگامی که یک iCNF از طریق اکسایش با واسطه TEMPO ایجاد می‌شود، باند جذب فروسرخ مربوط به اسیدهای کربوکسیلیک را می‌توان در حدود cm^{-1} ۱۷۵۰ مشاهده کرد. شدت پیک تحت‌تأثیر میزان اکسیدکننده مورد استفاده برای تهیه iCNFs قرار می‌گیرد: مقادیر بیشتر اکسیدان منجر به درجات بالاتری از جایگزینی گروه کربوکسیلیک اسید می‌شود.



راهنما:

X عدد موج (cm^{-1})

Y جذب

یادآوری ۱- پیکان نشان‌دهنده باند کربوکسیل است.

یادآوری۲ - برگرفته از مرجع [40].

شکل ب-۱۰- طیف FT-IR (جذب) از یک iCNF تولیدشده با مقادیر مختلف اکسیدکننده (NaClO) در هر گرم سلولز

کتاب‌نامه

[1] Ryota Kuramae, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai. TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils prepared from various plant holocelluloses. Reactive & Functional Polymers. 2014, 85, pp. 126–133

[2] Shinichiro Iwamoto, Weihua Kai, Akira Isogai, Tadahisa Iwata. Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy. Biomacromolecules. 2009, 10, pp. 2571–2576

[3] Tsuguyuki Saito, Ryota Kuramae, Jakob Wohlert, Lars A. Berglund, Akira Isogai. An Ultrastrong Nanofibrillar Biomaterial: The Strength of Single Cellulose Nanofibrils Revealed via Sonication- Induced Fragmentation. Biomacromolecules. 2013, 14, pp. 248–253

[4] Ivan Usov, Gustav Nyström, Jozef Adamcik, Stephan Handschin, Christina Schütz, Andreas Fall, Lennart Bergström, Raffaele Mezzenga.Understanding nanocellulose chirality and structure–properties relationship at the single fibril level. Nature Comm. 2015, 6, pp. 7564

[5] Ryuji Shinoda, Tsuguyuki Saito, Yusuke Okita, Akira Isogai. Relationship between Length and Degree of Polymerization of TEMPO-Oxidation Cellulose Nanofibrils. 2012, [5] Ryuji Shinoda, Tsuguyuki Saito, Yusuke Okita, Akira Isogai. Relationship between Length and Degree of Polymerization of TEMPO-Oxidation Cellulose Nanofibrils. Biomacromolecules. 2012, 13, pp. 842–849

[6] Michael T. Postek, Andrias Vladar, John Dagata, Natalia Farkas, Bin Mingk Ryan Wagner, Arvind Raman, Robert J. Moon, Ronald Sabo, Theodora H. Wegner, James Beecher. Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals. Meas. Sci. Technol, 2011, 22, 024005

[7] Hiroki Kaku, Kanako Inoue, Yoshinori, Muranaka, Pyoyun Park, Kenichi Ikeda. Rapid contrast evaluation method based on affinity beads and backscattered electron imaging for the screening of electron stains. Microscopy. 2015, pp. 361–368

[8] A.N.J. Heyn. The microcrystalline structure of cellulose in cell walls of cotton, ramie, and jute fibers as revealed by negative staining of sections. icrocrystalline Structure of Cellulose. 1966, pp. 181–197

[9] Guy Cox, Barrie Juniper. Electron microscopy of cellulose in entire tissue. Journal of Microscopy. 1973, pp. 343–355 [10] Satoshi Takaichi, Akira Isogai. Oxidation of wood cellulose using azaadamane N-oxyl (AZADO) or 1-Methyl AZADO catalyst in NaBr/NaClO system. Cellulose. 2013, 20, pp. 1979–1988

[11] Aleksandr B. Stefaniak, Mohindar S. Seehra, Natalie R. Fix, Stephen S. Leonard. Lung biodurability and free radical production of cellulose nanomaterials. Inhalation Toxicology. 2014, 26, pp. 733–749

[12] Yusuke Okita, Shuji Fujisawa, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils Dispersed in Organic Solvents. Biomacromolecules. 2011, 12, pp. 518–522

[13] Shuji Fujisawa, Yusuke Okita, Tsuguyuki Saito, Eiji Togawa, Akira Isogai. Formation of N-acylureas on the surface of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril with carbodiimide in DMF. Cellulose. 2011, 18, pp. 1191–1199

[14] Tsuguyuki Saito, Akira Isogai. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. Biomacromolecules. 2004 5, pp. 1983–1989

[15] Yuichi Noguchi, Ikue Homma, Yusuke Matsubara. Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation. Cellulose. 2017, 24, pp. 1295–1305

[16] Sandra Camarero Espinosa, Tobias Kuhnt, E. Johan Foster, Christoph Weder. Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis. Biomacromolecules. 2013, 14(4), pp 1223–1230

[17] Reina Tanaka, Tsuguyuki Saito, Hiromasa Hondo, Akira Isogai. Influence of Flexibility and Dimensions of Nanocelluloses on the Flow Properties of Their Aqueous Dispersions. Biomacromolecules. 2015, 16, pp. 2127–2131

[18] W.M. Kulicke, R. Kniewske. The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight, and shear rate of polystyrene solutions. Rheol. Acta. 1984, 23, pp. 75−83

[19] R.F. Fedors. An equation suitable for describing the viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions. Polymer. 1979, 20, pp. 225–228

[20] Tsuguyuki Saito, Satoshi Kimura, Yoshiharu Nishiyama, Akira Isogai. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. Biomacromolecules. 2007, 8, pp. 2485–2491

[21] Reina Tanaka, Tsuguyuki Saito, Daisuke Ishii, Akira Isogai, Determination of nanocellulose fibril length by shear viscosity measurement. Cellulose. 2014, 21, pp. 1581–1589

[22] Ryoya Hiraoki, Hayaka Fukuzumi, Yuko Ono, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai. SEC-MALS analysis of TEMPO-oxidized celluloses using methylation of carboxyl groups. Cellulose. 2014, 21, pp. 167–176

[23] Lapierre, Bouchard. Molecular weight determination of softwood kraft cellulose: Effects of carbanilation solvent, hemicelluloses and lignin. In: D.S. Argyropoulos (ed.). Advances in Lignocellulosics Characterization. Tappi Press, Atlanta. 1999, pp. 239–262

[24] Jean Bouchard, Myriam Methot, Carole Fraschini, Stephanie Beck. Effect of oligosaccharides deposition on the surface of cellulose nanocrystals as a function of acid hydrolysis temperature. Cellulose. 2016, 23(6), pp. 3555–3567

[25] Josua Timotheus Oberlerchner, Thomas Rosenau, Antje Potthast. Overview of Methods for the Direct Molar Mass Determination of Cellulose. Molecules. 2015, 20, pp. 10313–10341

[26] Yuko Ono, Takashi Ishida, Hiroto Soeta, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai. Reliable dn/dc Values of Cellulose, Chitin, and Cellulose Triacetate Dissolved in LiCl/N,N-imethylacetamide for Molecular Mass Analysis. Biomacromolecules. 2016, 17(1), pp. 192–9

[27] Yuko Ono, Reina Tanaka, Ryunosuke Funahashi, Miyuki Takeuchi, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai. SEC–MALLS analysis of ethylenediamine-pretreated native celluloses in LiCl/N,N-dimethylacetamide: Softwood kraft pulp and highly crystalline bacterial, tunicate, and algal cellulose. Cellulose. 2016, 23(3), pp. 1639–1647

[28] L. Heux, E. Dinand, M.R. Vignon. Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by 13C CP-MAS NMR. Carbohydrate Polymers. 1999, 40, pp. 115–124

[29] Kazuho Daicho, Tsuguyuki Saito, Shuji Fujisawa, Akira Isogai. The Crystallinity of Nanocellulose: Dispersion-Induced Disordering of the Grain Boundary in Biologically Structured Cellulose. ACS Appl. Nano Mater. 2018, 1(10), pp. 5774–5785

[30] Hayaka Fukuzumi, Tsuguyuki Saito, Tadahisa Iwata, Yoshiaki Kumamoto, Akira Isogai. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. Biomacromolecules. 2000, 10, pp. 162–165

[31] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker. etermination of structural carbohydrates and lignin in biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA, 2008

[32] Akira Isogai. Wood nanocelluloses: fundamental and applications as new bio-based nanomaterials. J. Wood Sci. 2013, 59, pp. 449–459

[33] X.M. Dong, J-F Revol, D.G. Gray, Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. Cellulose. 1998, 5, pp. 19–32

[34] A. Isogai, T Saito, H. Fukuzumi. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. Nanoscale. 2011, 3, p. 71–85 [35] Michiko Shimizu, Tsuguyuki Saito, Yoshiharu Nishiyama, Shinichiro Iwamoto, Hiroyuki Yano, Akira Isogai. Fast and Robst Nanocellulose Width Estimation Using Turbidimetry, Macromol. Rapid. 2016, 37, pp. 1581–1586

[36] A.N.J. Heyn, The Microcrystalline Structure of Cellulose in Cell Walls of Cotton, Ramie, and Jute Fibers as Revealed by Negative Staining of Sections. J. Cell. Biol. 1966, 29, pp. 181–97

[37] Per Tomas Larsson, Eva-Lena Hult, Kristina Wickholm, Erik Pettersson, Tommy Iversen, CP/MAS 13C-NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I. Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 1999 15, pp. 31–40

[38] Roger H. Newman, Estimation of the lateral dimensions of cellulose crystallites using 13C NMR signal strengths. Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 1999, 15, pp. 21–29

[39] Tsuguyuki Saito, Masayuki Hirota, Naoyuki Tamura, Satoshi Kimura, Hayaka Fukuzumi, Laurent Heux, Akira Isogai. Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. Biomacromolecules. 2009, 10(7), pp. 1992–1996

[40] Tsuguyuki Saito, Yoshiharu Nishiyama, Jean-Luc Putaux, Michel Vignon, Akira Isogai. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. Biomacromolecules. 2006, 7(6), pp. 1987–1961

[41] ISO 638 (all parts), Paper, board, pulps and cellulosic nanomaterials—Determination of dry matter content by oven-dryingmethod

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۳۲۲۵: سال ۱۳۸۸، کاغذ، مقوا، خمیر کاغذ و نانو مواد سلولزی- تعیین میزان مواد خشک شده در گرم‌خانه-روش آزمون، با استفاده از استاندارد ISO 638: 2008 تدوین شده‌است.

[42] ISO 2144, Paper, board and pulps – Determination of residue (ash) on ignition at 900 degree

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۱۱۱۹: سال ۱۳۹۹، کاغذ، مقوا، خمیر کاغذ و نانو مواد سلولزی- تعیین باقی‌مانده ناشی از احتراق (خاکستر) در °C ۹۰۰ -روش آزمون، با استفاده از استاندارد ISO 2144: 2015 تدوین شده‌است.

[43] ISO 12830, Paper, board and pulps – Determination of acid soluble nagnesium, calcium, manganese, iron, copper, sodium and potassium

[44] ISO 13322-1, Particle size analysis — Image analysis methods part 1: Static image analysis methods

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۱-۱۰۰۹۹ : سال ۱۳۹۵، آنالیز اندازه ذرات –روش‌های آنالیز تصویری، قسمت۱: روش‌های آنالیز تصویری با استفاده از استاندارد ISO 13322-1: 2014 تدوین شده‌است

[45] ISO 14453, Pulps—Determination of acetone-soluble matter

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۵۰۷۷: سال ۱۳۹۳، خمیر کاغذ، تعیین مواد قابل حل در استون، با استفاده از استاندارد ISO 14453: 2014 تدوین شده‌است

[46] ISO 14487:1997, Pulps—Standard water for physical testing

[47] ISO 14488, Particulate materials sampling and sample splitting for the determination of particulate properties

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۱۲۹۲۲: سال ۱۳۸۸، مواد ذره‌ای- نمونه‌برداری و تقسیم نمونه برای تعیین خواص، با استفاده از استاندارد ISO 14488 : 2017 تدوین شده‌است

[48] ISO/TR 19716, Nanotechnologies—Characterization of cellulose nanocrystals

[۴۹]- استانداردملی ایران شماره ۲۰۶۰۲: سال ۱۳۹۸، فناوری نانو- اصطلاحات استاندارد و تعاریف برای نانومواد سلولزی، با استفاده از استاندارد ISO/TS 20477: 2017 تدوین شده‌است