



CHALMERS

Karakterisering av Elektroresponsiva CNC-Az och CNC-DAA System

Examensarbete inom högskoleprogrammet Kemiteknik, högskoleingenjör

Amiry He

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2025

www.chalmers.se

EXAMENSARBETE 2025

Karakterisering av Elektroresponsiva CNC-Az och CNC-DAA System

AMIRY HE



CHALMERS

Institutionen för Kemi och Kemiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2025

Karakterisering av Elektroresponsiva CNC-Az och CNC-DAA System

AMIRY HE

© AMIRY HE, 2025

Handledare: Jelka Feldhusen, Institutionen för Kemi och Biokemi, Chalmers Tekniska Högskola

Examinator: Gunnar Westman, Institutionen för Kemi och Biokemi, Chalmers Tekniska Högskola

Examensarbete 2025

Institutionen för Kemi och Kemiteknik

Chalmers TEKNISKA HÖGSKOLA

SE-412 96 Gothenburg

Telefon +46 31 772 1000

Sammanfattning

Denna studie undersökte modifierade cellulosa nanokristaller (CNC) med Azetidniumsalter (Az-salter) och dialkylaminer (DAA) för att skapa elektroaktiva gelnätverk. Syftet var att analysera deras strukturella, reologiska, och elektrokemiska egenskaper vid två olika koncentrationer (0,8 och 3,1 vikts%), inklusive en preliminär screening med 1,15 vikts% CNC sats. Karakteriseringen av systemen genomfördes med torrviktsmätning, potentiometrisk titrering samt ett kombinerat system av reologi och dielektrisk spektroskopi. Resultaten visade att Az-salter och DAA effektivt konjugerade med CNC, vilket resulterade i en minskad sulfathalt och ökad torrhalt. Tillsatserna ökade systemens ledningsförmåga, stabiliseringen och polarisering. Dessutom visade systemen ett skjuvtunnande och icke-newtonsk beteende som förbättra den dielektriska responsen. Koncentrationseffekten ökade nätverksbildningen och gav högre elektroresponsivitet.

Abstract

This study investigated modified cellulose nanocrystals (CNC) with Azetidinium salts (Az-salts) and dialkylamines (DAA) to create electroactive gel networks. The aim was to analyze their structural, rheological, and electrochemical properties at two different concentrations (0.8 and 3.1 wt%), including a preliminary screening with a 1.15 wt% CNC batch. The characterization of the systems was carried out using dry weight measurements, potentiometric titration and a combined system of rheology and dielectric spectroscopy. The results showed that Az-salts and DAA effectively conjugated with CNC, resulting in a reduced sulfate content and increased dry weight. The additives enhanced the conductivity, stability and polarization of the systems. Moreover, the systems exhibited shear-thinning and non-Newtonian behavior, which improved the dielectric response. The concentration effect increased network formation and resulted in higher electroresponsivity.

Förord

Jag är väldigt tacksam för min examinator Gunnar Westman för hans kontinuerliga uppmuntran, tålamod och vägledning under projektets gång. Jag är även djupt tacksam för min handledare Jelka Feldhusen för hennes generösa stöd och hjälp, särskilt med titreringsdelen.

Ett stort tack till Souvik Biswas för hans hjälp inom dielektrisk spektroskopi och reologiska mätningar, samt till Ishan Sarkar för hans stöd med NMR-analysen. Ett extra tack till Kesavan Sekar för hans stöd med mätningarna inom reologi och dielektrisk spektroskopi.

Förkortningar

Az-salt	Azetedinium salt
CNC	Cellulosa nanokristaller
DAA	Dialkylamin
DCM	Dicklorometan
DMSO-d ₆	Dimetylsulfoxid
BDS	Broadband Dielectric Spectroscopy
EtOH	Etanol
EtAc	Ethyl Acetate
ECH	Epiklorhydrin
IPA	Isopropanol
iProp	Isopropylamin
MeOH	Methanol
Me	Metylamin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
TLC	Thin Layer Chromatography

Innehållsförteckning

1. Introduktion	1
1.1 Syfte.....	1
1.2 Frågeställningar.....	2
1.3 Avgränsningar.....	2
2. Teori	3
2.1 Cellulosa	3
2.2 Cellulosa Nanokristaller (CNC).....	3
2.3 Azetidinium salter (Az-salt)	3
2.4 Dielektrisk spektroskopi (DS)	5
2.5 Reologi	5
3. Metodik	6
3.1 Kemikalier.....	6
3.2 Instrument.....	6
3.3 Framställning av CNC.....	7
3.3.1 CNC satser.....	7
3.4 Syntes av Az-salter	7
3.4.1 Syntes av DAA genom reduktiv animering	8
3.4.2 Reningsprocess för DAA.....	8
3.4.3 Syntes av 1-chloro-2-hydroxy-propyl-N-dialkylamines.....	9
3.4.4 Konjugering av Az-salt och CNC.....	10
3.4.5 Konjugering av DAA och CNC.....	10
3.5 Torrhalt mätning	11
3.6 Sulfathaltbestämning	11
3.7 Preliminär screening.....	12
3.7.1 Torrsvikt.....	12
3.7.2 Sulfathaltbestämning.....	12
3.7.3 Tillverkning av filmer.....	12
4. Resultat	12
4.1 NMR	12
4.2 Torrhalt.....	14
4.3 Sulfathalt.....	14
4.4 Reologi-Dielektrisk spektroskopi.....	17
4.5 BDS.....	23

5. Diskussion	24
5.1 Framtida forskning.....	26
6. Slutsats	26
7. Referenslista	28
Bilaga A – NMR spektrum	
Bilaga B - Titreringskurvor	

1. Introduktion

Elektroresponsiva hydrogeler (ERH), även kallade elektrostimulerade geler, är en klass av smarta material vars fysikaliska eller kemiska egenskaper förändras när de utsätts för elektrisk stimulans. Dessa förändringar kan innebära variationer i volym, form, eller styvhet, vilket ger upphov till mekanismer som jonmigration, elektroforetisk rörelse av polymerkedjor och elektrokemiska reaktioner som kan påverka pH eller osmotiskt tryck. Dessa egenskaper gör ERH lämpliga för ett brett spektrum av tillämpningar som inom mjuka aktuatorer, läkemedelsleverans, biosensorer, biomedicinska material och artificiella muskler [1].

ERH består vanligtvis av laddade eller konduktiva polymerer såsom poly(acrylic acid) (PAA), polyanilin (PANI), eller poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS) som reagerar på elektriska fält på grund av sina jon- eller redox grupper [1]. En relativt mindre utforskad form av elektrostimulering omfattar isomerisering av en funktionell grupp, vilket resulterar till en ny funktionell form. Ett exempel på detta är fenolgruppen som kan isomerisera till kinonstrukturer under elektrokemisk förhållande, vilket förändrar både hydrofiliciteten och interaktionerna i vätebindningen. Dessa förändringar kan påverka de intermolekylära nätverken i gelsystemen och därmed dess viskositet och vätskebetende [2].

Detta projekt är inspirerat av fenol som undersöker azetidiniumsalter (Az-salter) och deras motsvarande dialkylaminer (DAA) som alternativa elektroaktiva funktionella grupper. Cellulosa nanokristaller (CNC) kommer att modifieras kemiskt genom att konjugera dessa funktionella grupper på deras yta, och därmed förändra deras intermolekylära interaktioner, nätverksbildning och gelningsbetende. Dessutom skiljer sig dessa två system ganska mycket i bindningsmekanismen. DAA kommer att interagera med CNC genom jonbindningar som resulterar i joniska gelsystem. Medan Az-salterna binder sig till CNC genom kovalenta bindningar som i sin tur leder till bildandet av icke-joniska gelnätverk. Denna skillnad i kemisk bindning skulle förmodligen påverka materialets elektroresponsiva beteende, ett forskningsområde som i allmänhet är mindre utforskad i jämförelse med polymera nätverk.

1.1 Syfte

Syftet med denna rapport är att undersöka de strukturella, elektrokemiska och reologiska förhållandena kring Az-CNC och DAA-CNC konjugerade system där ett stort fokus kommer ligga på deras elektroresponsiva beteenden. För att uppnå detta kommer ett kombinerat system av dielektrisk spektroskopi och reologi att utföras, tillsammans med titrering och gravimetrisk analys för att karakterisera sulfatinnehållet och utvärdera ytladdningen samt den kemiska bindningen.

1.2 Frågeställningar

Flera variationer av DAA, tillsammans med två olika typer av Az-salter, kommer att syntetiseras och studeras i detta projekt. För att ge en mer grundläggande analys kommer följande frågor att besvaras i denna studie:

- I. Hur påverkar skillnader i struktur hos aromatiska DAA, det vill säga linjära (metylamin) och förgrenade (isopropylamin) strukturer, de reologiska och dielektriska egenskaperna hos CNC-suspensionerna?
- II. På vilket sätt påverkar positionen av metoxi- och hydroxylgruppen på den aromatiska ringen (meta vs. para) interaktionen i Az-CNC systemet och suspensionens beteende?
- III. Hur påverkar olika koncentrationer av CNC (0,8 vikt% och 3,1 vikts%) funktionaliseringen och dess nätverk?

1.3 Avgränsningar

Denna studie är mest fokuserad på att undersöka de fysikaliska och kemiska egenskaperna hos Az-CNC system, med en särskild betoning på deras elektriska konduktivitet. Av dessa skäl inkluderas varken ekonomiska eller miljömässiga aspekter i denna studie.

Totalt 6 valda Az-salter och deras motsvarande DAA kommer att syntetiseras och modifieras med CNC. Dessa DAA är: (3,4-dimethoxybenzyl)-N-methylamine (Methoxy-N-Me), (3,4-dimethoxybenzyl)-N-isopropylamine (Methoxy-N-iProp), (3-hydroxy-4-methoxy-benzyl)-N-methylamine (Van-N-Me), (3-hydroxy-4-methoxy-benzyl)-N-isopropylamine (Van-N-iProp), (3-methoxy-4-hydroxy-benzyl)-N-methylamine (IsoVan-N-Me), (3-methoxy-4-hydroxy-benzyl)-N-isopropylamine (IsoVan-N-iProp). Prefixet "Az-" kommer att användas för att lättare urskilja Az-salterna från deras derivat.

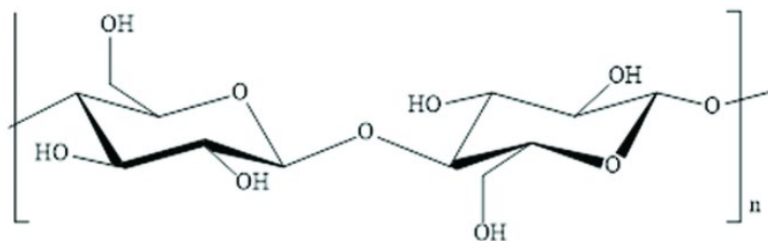
Två av de syntetiserade DAA (Methoxy-N-Me och Methoxy-N-iProp) utelämnades dock från vidare studier på grund av tidsbegränsningar och kvarstående aldehydkontaminering i systemet. Dessutom forskades det bara vidare med två Az-salter, det vill säga Az-Van-N-Me och Az-IsoVan-N-Me.

CNC satserna som användes i experimenten var syntetiserad av tidigare forskare. Dessa hade koncentrationer som varierade mellan 0,8 och 3,1 vikts%. En preliminär screening kommer också att inkluderas i studien. Denna screening är inte reproducerbar och är begränsad till de två syntetiserade salterna med en CNC sats på 1,15 vikts%. Detta beror på att volymen inte var tillräcklig för ytterligare experiment.

2. Teori

2.1 Cellulosa

Cellulosa är en vanlig polymer som förekommer naturligt i växter, alger, svampar, vissa bakterier och hos vissa djur. Den består av upprepande glukosenheter som binds samman med β -(1 \rightarrow 4)-glykosidbindningar [3]. Inuti växternas cellväggar ordnas dessa polymerer till mikrofibriller som befinner sig i tätt packade strukturer och det är från dessa strukturer som cellulosa nanofibriller (CNF) och cellulosa nanokristaller (CNC) kan framställas från [4].



Figur 1. Generell struktur på cellulosa (beskärt, från [5])

2.2 Cellulosa nanokristaller (CNC)

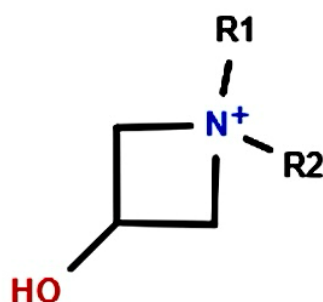
CNC är stavformade nanopartiklar med en diameter på 10–50 nm och en längd på 100–500 nm. De är välkända för sin höga ytförhållande, mekanisk styrka samt många hydroxyl- och sulfatgrupper, vilket gör dem särskilt lämpade för kemisk funktionalisering [6]. Därutöver har de en hög biologisk nedbrytbarhet, kolloidal stabilitet och biokompatibilitet [7]. CNC används inom en rad olika tillämpningar som bland annat förpackningsfilmer, avloppsrening, biomedicinsk teknik, elektronik och energilagringenheter [6].

CNC utvinns från cellulosa mikrofibriller. Detta sker vanligtvis genom svavelsyrahydrolys där de amorfa delarna av cellulosa mikrofibriller avlägsnas för att isolera de kristallina regionerna. Under denna process omvandlas en del av hydroxylgrupperna till anjoniska sulfatestra på ytan. Dessa laddade grupper bidrar till ökad kolloidal stabilitet genom att minska aggregation, samtidigt som det främjar termisk nedbrytning i CNC suspensioner [8][9][10].

2.3 Azetidinium salt (Az-salt)

Az-salter är katjoniska föreningar med en fyrledad heterocyklisk ring och en positivt laddad kväveatom [9]. Deras katjoniska natur gör att de kan reagera elektrostatiskt med

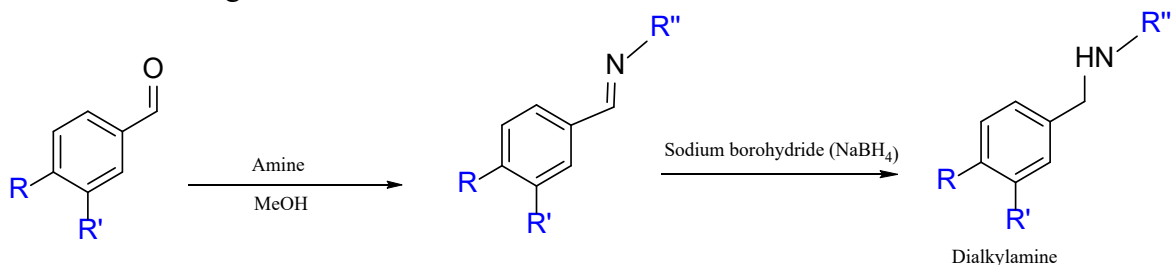
negativt laddade grupper. I tidigare studier har det rapporterats att Az-salter reagerar med fenoler, aminer, karboxylater fosfor nukleofiler samt sulfaterstrar. Kväveatomens positiva laddning gör även att de blir mycket hydrofila i vattenmiljöer. De är också extremt reaktiva tack vare deras höga ringspänning. Dessutom har de en benägenhet att genomgå nukleofila substitutioner, vilket ofta leder till ringöppningar. Detta gör att föreningarna blir väldigt lämplig för potentiella tillämpningar inom läkemedels- och materialvetenskap [8][9].



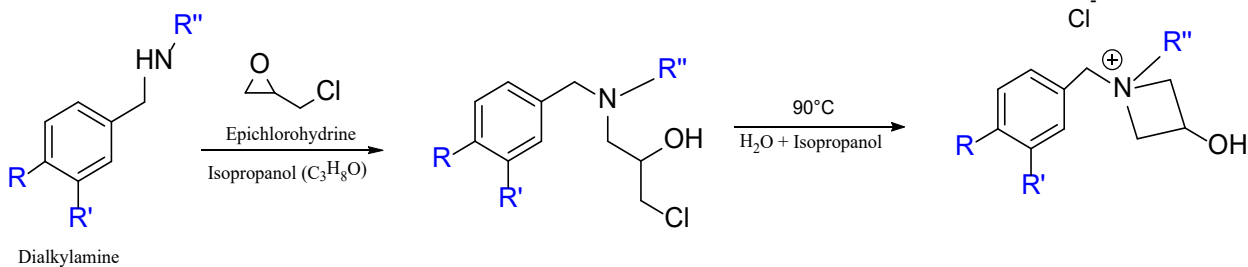
Figur 2. Generell struktur för ett azetidinium salt

Vid funktionalisering av CNC binds Az-salterna kovalent till dess sulfatjoner. Detta kan påverka materialets kemiska och fysikaliska egenskaper, såsom ökad termisk stabilitet och förändrad nätverksbildning [9]. Dessa effekter kan ändra de reologiska egenskaperna genom exempelvis ökad viskositet, lägre gelpunkt, och att materialet beter sig mer gel-lik [8].

Syntetiseringen av Az-salter kan göras på flera sätt såsom kvarternisering av azetidiner, eller reaktion av primära eller sekundära aminer med epiklorohydrin (ECH) [11]. I det här fallet används en väletablerad metod som i största del består av två steg. I det första steget syntetiseras en sekundär DAA genom reaktiv animering av en primär amin som visas i figur 3. I det andra steget reagerar DAA vidare med ECH i närvaro av isopropanol (IPA) och vatten för att bilda både den öppna och slutna ringformen av saltet som visas i figur 4.



Figur 3. Reaktionsmekanism för en sekundär dialkylamin via reaktiv animering



Figur 4. Reaktionsmekanism för Az-salter genom reaktion med dialkylamin och epiklorohydrin

2.4 Dielektrisk Spectroskopi (DS)

Dielektrisk spektroskopi är ett verktyg för att undersöka ett materials fysikaliska egenskaper genom att studera dess respons på ett externt elektriskt fält över ett frekvensområde [12]. Genom att mäta permittiviteten (ϵ) och konduktiviteten (σ) hos materialsystemet ger den information om dess molekylära dynamik, polarisering, jonmobilitet, kristallin struktur och fasövergångar, särskilt i gelnätverk. Denna metod används inom många områden som bland annat polymervetenskap, farmaceutisk forskning, kolloidala system och materialvetenskap [13].

2.5 Reologi

Reologi är undersökningen av flödes- och deformationsbeteende hos ett material (fasta ämnen, vätskor, gaser etc.) under en applicerad skjuvspänning eller töjning över tid. Den introducerades först 1920 av E.C Bingham och har sedan dess expanderat till tillämpningar som materialvetenskap, livsmedelsvetenskap, biologisk och kemisk teknik samt optik [14]. De reologiska mätningarna ger information om materialets viskositet, elasticitet, sträckgräns, skjuvtuning, skjuvförtjockning och viskoelastiska beteende, vilket är grundläggande för att förstå systemets molekylära dynamik. För att undersöka detta ingår oftast parametrar som lagringsmodul (G'), som representerar den elastiska responsen, och förlustmodul (G''), som i sin tur representerar den viskösa responsen [15].

3. Metod

3.1 Kemikalier

Metaanol, dietyl eter, etanol, isopropylamin (iProp), metylamine (Me), vanillin, isovanillin, diklorometan (DCM), väteborohydrid, etyl acetat (EtAc), epiklorhydrin (ECH), isopropanol (IPA), joniserat vatten, MQ- vatten, natriumklorid (NaCl), natriumhydroxid (NaOH), väteklorid (HCl), mikrokristallin cellulose (Avicel PH-101).

Alla reagenser och lösningsmedel som anges ovan köptes från Sigma-Aldrich, förutom mikrokristallin cellulosa (Avicel PH-101), som köptes från Supelco. Inga ytterligare reningar av samtliga kemikalier krävdes och de användes därför som de mottogs.

3.2 Instrument

För att undersöka de mekaniska och dielektriska egenskaperna hos de konjugerade gelerna i suspensioner användes ett synkroniserat reologi-dielektrisk spektroskopisystem (Anton Paar MCR702 TwinDrive). Systemet var utrustat med parallella stålplåtgeometrier av PP25/DI/TI, och mätningarna utfördes vid rumstemperatur (23,5 °C) med ett frekvensområde från 1-10⁶ Hz, en testsignal amplitud på 1 V och ett elektrodavstånd på 0,6 mm. Bottenelektroden roterades periodiskt för att generera skjuvhastigheter mellan 0,1 och 100 s⁻¹ under mätningarna. Totalt 22 mätpunkter samlades in för varje prov. Innan mätningarna, sonikerades proverna i 30 sekunder vid 40 % amplitud.

Analys av de syntetiserade produkterna och bedömning av produkternas renhet utfördes med hjälp av ¹H NMR på en Bruker Avance Neo 600 MHz-spektrometer, med ¹³C-NMR vid behov. NMR prover förberedes genom upplösning i 0,4 ml kloroform-d (CDCl₃), förutom för den slutna formen av Az-saltet som löstes i 0,4 ml dimetylsulfoxid (DMSO-d₆). I de fall där ofullständig upplösning inträffade applicerades kortvarig värme för att underlätta upplösningsprocessen. Sulfathalten och lyckad konjugering bestämdes genom potentiometrisk titrering med hjälp av ett Metrohm Titrando 888 system mot en 0,01 M natriumhydroxidlösning och ett programmerat pH-intervall på 3 till 11.

Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) användes i den preliminära screeningen för att mäta konduktiviteten hos de tillverkade filmerna bestående av CNC (1,15 vikts%) modifierade lösningarna med Az-salterna (Az-Van-N-Me och Az-Isovan-N-Me). Mätningarna utfördes vid rumstemperatur (23,59 °C) över ett frekvensområde på 10²-10⁸ Hz. Filmerna placerades mellan två parallella kopparelektroder med diametrar på

20 mm (överst) och 40 mm (nederst). Kanterna av filmen som sträckte sig över den nedre elektroden trimmades för att säkerställa korrekt passform i spektrometern. Filmtjockleken mättes före testning med en Mitutoyo Digmatic mikrometer (0-25 mm). Denna metod uteslöts ytterligare i projektet på grund av begränsad tillgång till instrumentet under sommaren.

3.3 Framställning av CNC

CNC syntetiserades genom syrahydrolys av mikrokristallin cellulosa (MCC; Avicel PH-101) med användning av 64 vikts% svavelsyra. 710 ml svavelsyra värmdes till 45 °C, varvid 60 g MCC tillsattes portionsvis under en period av 7 minuter för att förhindra klumpning. Den resulterande blandningen rördes om i 2 timmar vid samma temperatur. Blandningen hölls sedan över till en hink fylld med 5 liter joniserat vatten. Totalt 800 g av suspensionen delades lika mellan fyra centrifugflaskor och centrifugerades vid 4300 rpm i 15 minuter, dekanterades och fylldes upprepade gånger tills all suspension var centrifugerad. Det centrifugerade materialet samlades upp i en enda flaska och slammades sedan upp med cirka 1 liter joniserat vatten.

För att avlägsna överskott av svavelsyra från suspensionen utfördes en dialysprocess. Ett 55 cm (MWCO: 12–14 kDa) dialysmembran klipptes och blötlades i vatten i minst 15 minuter. Suspensionen hölls över till membranet med hjälp av en tratt, förseglades ordentligt och doppades i en hink fylld med joniserat vatten. Vattnet byttes ut två gånger om dagen, och denna process fortsatte tills konduktiviteten hos det externa vattnet förblev under 5 µS/cm. Eftersom dialysprocessen pågick i över en månad användes den syntetiserade CNC-metoden inte vidare i denna studie.

3.1.1 CNC satser

Tre CNC satser med olika koncentrationer framställdes för experimenten. Den första satsen erhöles från tidigare forskare, och dess koncentration bestämdes genom torrviktsanalys (se avsnitt 3.5) vilket gav 1,15 vikts%. För de andra två satserna späddes en 5,3 vikts% CNC lösning med joniserat vatten för att få koncentrationer på 3 vikts% och 1 vikts%. Den ena satsen späddes ut med 310 ml vatten och den andra med 617 ml. Men enligt torrviktsanalysen visade det sig att koncentrationerna på lösningarna var 3,1 vikts% respektive 0,8 vikts%. CNC satserna förvarades sedan i kylskåp vid 4°C tills vidare användning.

3.4 Syntes av Az-salterna

Az-salter av Az-Van-N-Me och Az-IsoVan-N-Me syntetiserades enligt ett standardiserat protokoll. Utifrån protokollet försökte två ytterligare salter att syntetiseras, nämligen Az-Van-N-iProp och Az-Isovan-N-iProp. Men i båda fallen innehöll systemet en stor mängd överskottsvatten i den slutna ring steget. För att

avlägsna vattnet, utfördes två omgångar av metanoltillsats och rullindunstning. Produkten verkade dock ha degraderats i processen. På grund av tidsbrist utfördes ingen ytterligare forskning på dessa salter.

3.4.1 Syntes av DAA genom reduktiv animering

Till 40 ml metanol (MeOH) tillsattes (6 g, 40 mmol) aldehyd (isovanillin respektive vanillin) och (3,5 ml, 40 mmol) av antingen Me eller iProp. Blandningarna omrördes vid rumstemperatur i cirka 2,5 timmar. Därefter tillsattes 0,45 g natriumborhydrid (NaBH₄) portionsvis till varje. Omrörningen fortsatte övernatt, och MeOH rullindunstades sedan. En mörkröd färg observerades för lösningarna som innehöll vanillin, medan isovanillin lösningarna blev mörkgula.

Totalt 6 DAA syntetiserades som råmaterial för syntesen av Az-salterna. Två av dessa, (Methoxy-N-Me och Methoxy-N-iProp) var dock väldigt svåra att rengöra. Fastän reaktionerna startades om två gånger och flera reningsförsök utfördes, visade båda föreningar oreagerade aldehydresten i systemet. En mängd olika reningsmetoder försöktes under reningsprocessen.

Fällningsförsök med saltsyra var inte lyckad, speciellt för iProp-derivatet. Me-derivatet bildades en liten mängd fast ämne men den var oren och hade väldigt svaga signaler i TLC plattan. Behandling med natriummetabisulfit producerade tre distinkta lager (vattenhaltig-, organisk- och fast fas) som kan ha berott på komplexbildning med aldehyderna. Den fasta fasen försvårade dräneringen vid vätske-vätske extraktion. De resulterande fasta ämnena var igen orena och gav extremt svaga signaler av produkten under TLC. Tvätt med dietyleter, acetonitril och etylacetat var lika ineffektiva. Omkristallisering med metanol, etanol, acetonitril och etylacetat misslyckades också. Andra metoder som rullindunstning, vakuumfiltrering och avdunstning av lösningsmedel i dragskåp producerade ibland utfällningar, men i alla fall visade TLC aldehydkontaminering. På grund av tidsbrist, uteslöts dessa föreningar från vidare undersökning.

3.4.2 Reningsprocess av DAA

Van-N-Me

Råprodukten tvättades tre gånger med etylacetat (EtAc). Både vattenfasen och den organiska fasen rullindunstades, och råprodukten från faserna löstes i MeOH innan de överfördes till separata vialer. Lösningarna fick sedan självindunsta i dragskåpet. Den erhållna råprodukten från den organiska fasen var både röd och hade en klibbig konsistens. Råprodukten från vattenfasen innehöll fortfarande aldehydresten enligt Nuclear Magnetic Resonance (NMR) analys. För att inducera utfällning tillsattes 10 ml EtAc och upphettades till 80 °C i 1 timma. Flaskan placerades sedan i

dragskåpet vid rumstemperatur i flera dagar. Ingen fällning observerades dock. Därför användes bara råprodukten från den organiska fasen.

Isovan-N-Me

Råprodukten tvättades med EtAc och överfördes till ett E-kolv. Ungefär 15-20 ml joniserat vatten tillsattes och upphettades till 80°C. Under tiden tillsattes små mängder MeOH för att framkalla fällning. Blandningen ställdes in i kylskåpet övernatt och lösningsmedlet rullindunstades.

Van-N-iProp

15 ml MeOH tillsattes och blandningen kylde övernatt. Lösningsmedlet avlägsnades därefter genom rullindunstning men förblev viskös. Små mängder joniserat vatten tillsattes till blandningen som ledde till en fassparation i form av en oljefas och fast fas. Den fasta fasen verkade dock vara delvis upplöst i oljefasen. Blandningen kylde ner 12 timmar vid 4°C, varefter den rullindunstades. Det fasta materialet överfördes till en vial med MeOH för avdunstning i dragskåp. Båda faser innehöll aldehydresten enligt TLC. Följaktligen tillsattes 5 ml etanol till båda faserna och kylde övernatt. Lösningsmedlet rullindunstades därefter, vilket gav en klubbig, röd råprodukt.

Isovan-N-iProp

Joniserat vatten tillsattes till den gula råprodukten och upphettades till kokning. Blandningen ställdes sedan in i kylan övernatt, varefter den filtrerades. Den vita fällningen samlades upp i en vial medan vattenfasen rullindunstades ytterligare, vilket gav en brun råprodukt. Ett NMR utfördes och båda produkter var rena. MeOH (4-5 ml) tillsattes och varm luft applicerades för att påskynda upplösningsprocessen. Vialerna ställdes sedan in i kylskåpet för omkristallisering till fina kristaller. Blandningen filtrerades sedan och råprodukten samlades till en vial med ytterligare MeOH för avdunstning i dragskåp.

3.4.3 Syntes av 1-chloro-2-hydroxy-propyl-N-dialkylamines

Den öppna ringformen av Az-saltet syntetiserades genom att lösa 3 mmol (501,6 mg) DAA i 5 ml isopropanol. Epiklorhydrin (3,2 mmol, 296 mg) tillsattes till blandningen som därefter omrördes övernatt vid rumstemperatur. Den resulterande lösningen avdunstades och skickades till NMR för vidare analys.

5 ml av en H₂O: IPA blandning (9:1) tillsattes i reaktionsblandningen (Van-N-Me och IsoVan-N-Me) under omrörning, varefter de omrördes i 30 min vid rumstemperatur. Lösningarna upphettades sedan till 90 °C under fortsatt omrörning i 2 timmar. Efter upphettning fick vanillin lösningen en svag rosa färg medan isovanillin blev något gulare. Lösningsmedlet för båda blandningar rullindunstades sedan. Produkten skickades därefter till NMR.

3.4.4 Konjugering av Az-salt och CNC suspension

CNC suspensioner av 0,8 vikts% (80 ml) och 3,1vikts% (60 ml) sonikerades i 30 sekunder under 40% amplitud. Vid låg koncentration löstes Az-Van-N-Me och Az-IsoVan-N-Me (57 mg) i 1 ml MeOH. För hög koncentration var det 142 mg istället. Az-salterna tillsattes sedan till CNC suspensionerna och sonikerades ytterligare. De konjugerade blandningarna sattes därefter i vattenbad vid rumstemperatur. Temperaturen höjdes gradvis till 80 °C, varpå flaskan försiktigt skakades var 10-20 min. Denna process pågick i 1 timma. Lösningarna fick sedan svalna i rumstemperatur under 20 min.

För att avlägsna överskott av svavelsyra genomfördes en dialysprocess. För detta förbereddes dialysmembran (MWCO: 12–14 kDa) med längder på 26 cm respektive 29 cm, vilka blötlades i avjoniserat vatten i 20 minuter. Till respektive dialysmembran överfördes de konjugerade lösningarna (60 ml och 80 ml) och dialysmembranet förslöts. Dialysmembranen sänktes sedan ner i en hink fylld med avjoniserat vatten med startkonduktivitet på ~800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dialysprocessen pågick i 5 dagar, varvid hinkvattnet byttes ut dagligen tills konduktiviteten låg under 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. När konduktiviteten tillslut nådde 4,01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ avslutades processen och lösningarna förvarades sedan i rumstemperatur.



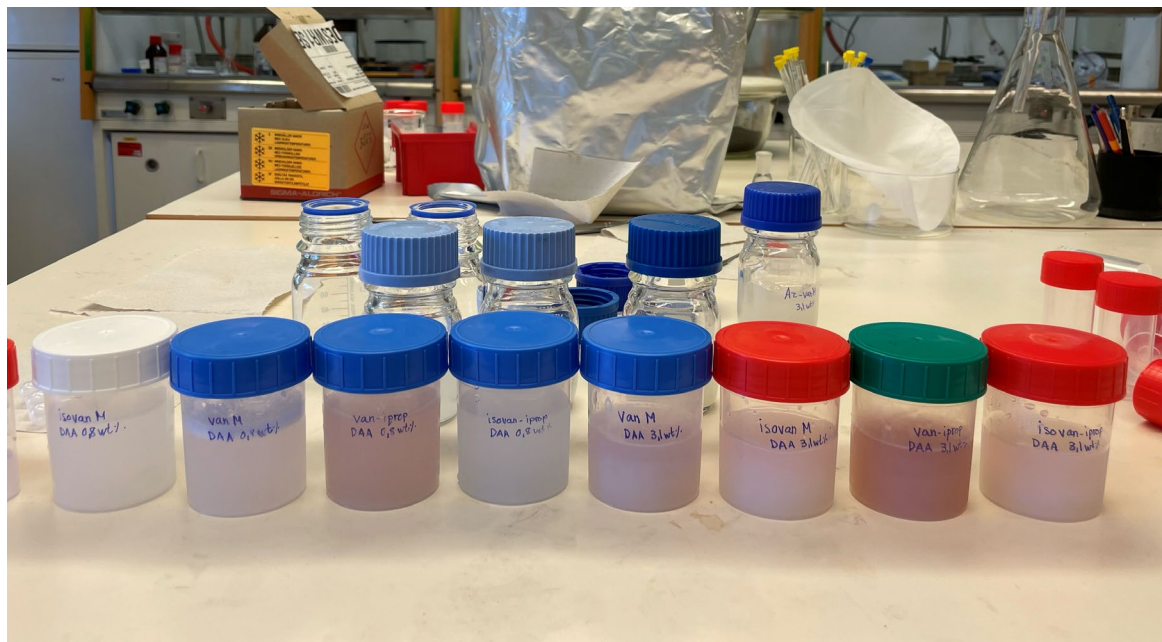
Figur 5. Dialysprocessen för de de konjugerade CNC-Az lösningarna

3.4.5 Konjugering av DAA och CNC suspension

CNC suspensioner av 80 ml (0,8 vikts% CNC) respektive 60 ml (3,1 vikts% CNC) sonikerades i 30 sekunder vid 40% amplitud. Därefter tillsattes 40 mg Van-N-Me och IsoVan-N-Me upplösta i 1 ml MeOH, till den lågkoncentrerade CNC suspensionen och sonikerades ytterligare. På motsvarande

sätt tillsattes 92 mg av samma DAA upplöst i 1 ml MeOH till den högkoncentrerade CNC suspensionen.

På motsvarande sätt tillsattes 47 mg Van-N-iProp and IsoVan-N-iProp till den lågkoncentrerade CNC suspensionen, och 107 mg till den högkoncentrerade CNC suspensionen. Dessa lösningar sonikerades därefter och förvarades i kylskåp vid 4°C.



Figur 6. De konjugerade CNC-DAA lösningarna

3.5 Torrhalt mätning

Torrhalten för de omodifierade och modifierade CNC lösningarna bestämdes med hjälp av ett standardiserat gravimetrisk protokoll. Tre petrisskålar rengjordes med vatten och MeOH och torkades i ugn vid 100°C i ett dygn för att avlägsna kvarvarande fukt. Efter torkning vägdes varje skål tre gånger för att säkerställa noggrannhet, och medelvärdet noterades. Därefter pipetterades 3 ml av lösningen i varje skål under vägning. Proverna torkades sedan i ugn vid 50°C i ytterligare ett dygn. Varje petrisskål vägdes därefter 3 gånger var och torrvikten beräknades med följande formel:

$$\text{Torrvikt}\% = \frac{\text{Massa efter torkning (medelvärde, g)}}{\text{Massa innan torkning (g)}} \times 100$$

3.6 Sulfathaltbestämning

Triplikatprover för potentiometrisk titrering förbereddes för att säkerställa noggrannhet och reproducerbarhet. Varje prov späddes ut med MQ-vatten för att uppnå en slutlig

koncentration på 0,5 wt% och en total volym på antingen 20 eller 30 ml, enligt formeln: $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ (där C representerar lösningens torrhalt och V för volymen)

För att justera provets pH tillsattes 80 µl av 0,5 M NaCl och proverna sonikerades i 30 sekunder vid 40 % amplitud. Det initiala pH-värdet för varje prov var 3. För att uppnå samma pH värde för Isovan-N-Me och IsoVan-N-iProp krävdes ytterligare 4 µL av 1M HCl för att sänka pH.

3.7 Preliminär screening

Denna screening är endast begränsad till Az-salterna. 25 mg av 25 mg av Az-Van-N-Me och Az-IsoVan-N-Me upplöst i 1 ml MeOH tillsattes i 25 ml CNC suspension (1,15 vikts%). Denna blandning omrördes därefter i 2 timmar vid 80 °C, varefter de svalna i rumstemperatur över natt.

3.7.1 Torrsvikt

En petrisskål för respektive blandning rengjordes med MeOH och torkades i ugn vid 100°C i 24 timmar. Skålen vägdes sedan tre gånger innan 1 g av respektive blandning tillsattes och torkades i ugnen vid 50°C i ytterligare 24 timmar. Petrisskålen vägdes därefter tre gånger till.

3.7.2 Sulfathaltbestämning

Mätningen utfördes i ett replikat, precis som vid torrhaltsmätningen. Blandningen (9 g) för respektive salt späddes ut med 11 g MQ-vatten. För att sänka pH-värdet till 3, tillsattes, 80 µl 0,5M NaCl. Därefter sonikerades provet i 30 sekunder vid 40% amplitud inna testning.

3.7.3 Tillverkning av filmer

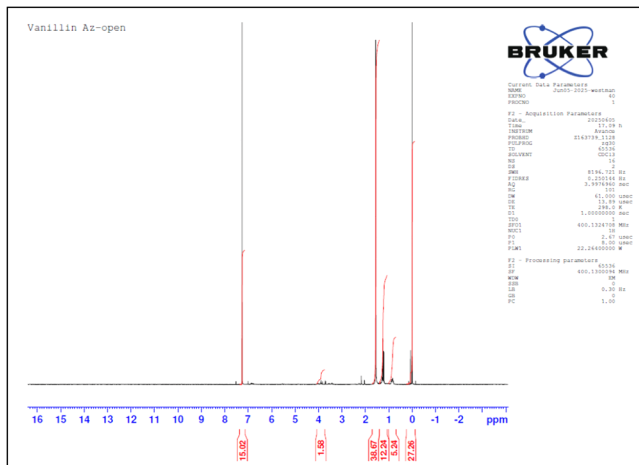
10 g av respektive blandning sonikerades i 30 sekunder vid 40% amplitud. Filmerna göts därefter i en petrisskål av plast och torkades i ugnen vid 35°C i 24 timmar för att påskynda torkningsprocessen.

4 Resultat

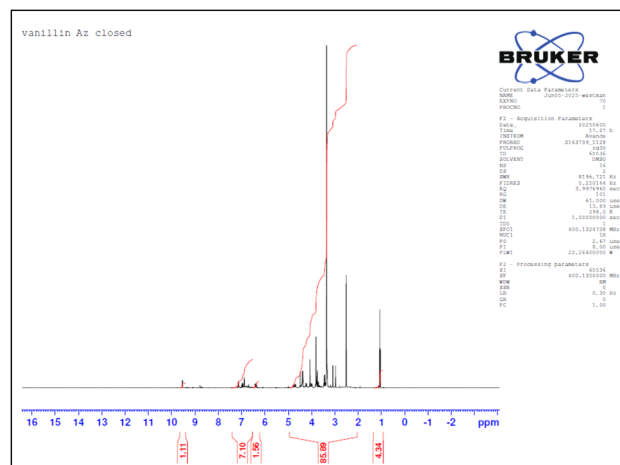
4.1 NMR

NMR-spektrumet för Az-Van-N-Me i a) visade att den öppna ringformen av Az-saltet har en hög renhet. Föreningen har signaler som visas vid 3,5–4 ppm. Dessa signaler

verkade dock vara relativt svaga, möjligen på grund av låg provkoncentration under beredningen av NMR-röret. För den slutna ringformen visas tydliga signaler vid 4–5 ppm och cirka 6,5 ppm i figur b), en framgångsrik saltbildning. Liten mängd av föroreningar vid 9–10 ppm observerades, men mängden var inom ett acceptabelt område.

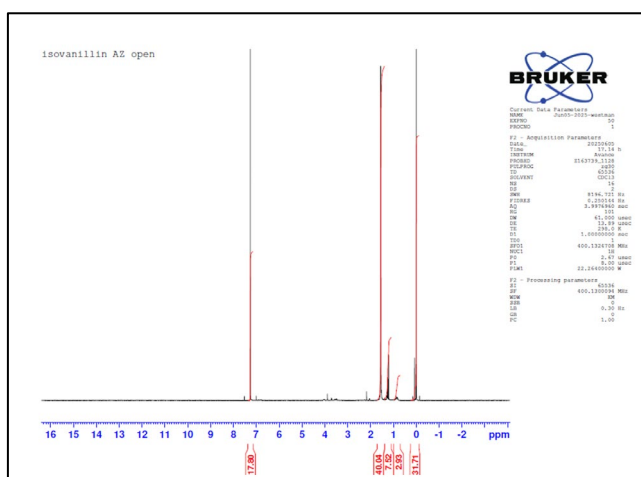


a) Öppen ringform för Az-Van-N-Me

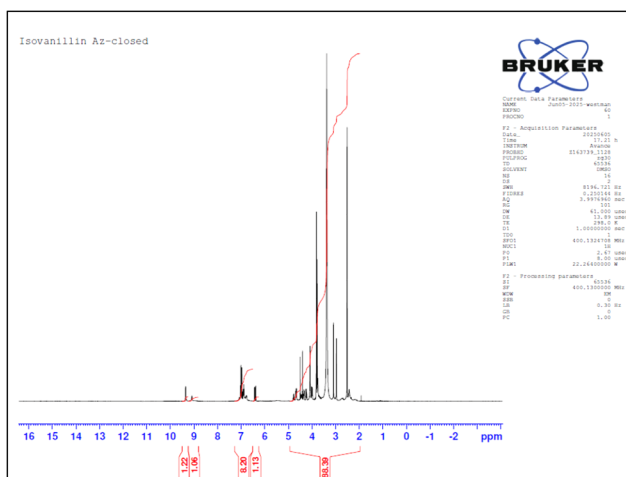


b) Sluten ringform för Az-Van-N-Me

På liknande sätt har den öppna ringformen av Az-IsoVan-N-Me i c) en hög renhet, med extremt svaga signaler vid 3,5–4 ppm. Möjligtvis kan det bero på otillräcklig provmängd i NMR röret. I d) visar den slutna ringformen tydliga signaler vid 4–5 ppm och 6,5 ppm, vilket bekräftar en framgångsrik saltbildning. Små mängder av föroreningar i systemet observerades i 9–10 ppm-området fast baserat på den totala renheten så ligger det inom ett acceptabelt område.



c) Öppen ringform för Az-IsoVan-N-Me



d) Sluten ringform för Az-IsoVan-N-Me

NMR analysen för de syntetiserade DAA befinner sig i Bilaga A. Signalerna i NMR spektrumet visade den förväntade strukturen för respektive DAA som indikerar rätt produkt. Inga föroreningar i systemet detekterades, förutom i Van-N-iProp. Integralen

var dock oerhört liten. Ett NMR test har utförts för IsoVan-N-Me som har gett liknande resultat men figur för dess spektrum saknas.

4.2 Torrhalt

Torrviktsmätningarna för de modifierade lösningarna i 0,8 vikts% och 3,1 vikts% CNC finns i tabell 1.

Tabell 1. Torrhalten för samtliga prover

Förening	CNC (0,8vikts%)	CNC(3,1vikts%%)
Van-N-Me	1,05 vikts%%	3,37 vikts%%
Van-N-iProp	1,04 vikts%%	3,35 vikts%
IsoVan-N-Me	1,45 vikts%	3,39 vikts%
IsoVan-N-iProp	1,05 vikts%	3,44 vikts%
Az-Van-N-Me	1,02 vikts%	3,06 vikts%
Az-Isovan-N-Me	1,05 vikts%	3,057 vikts%

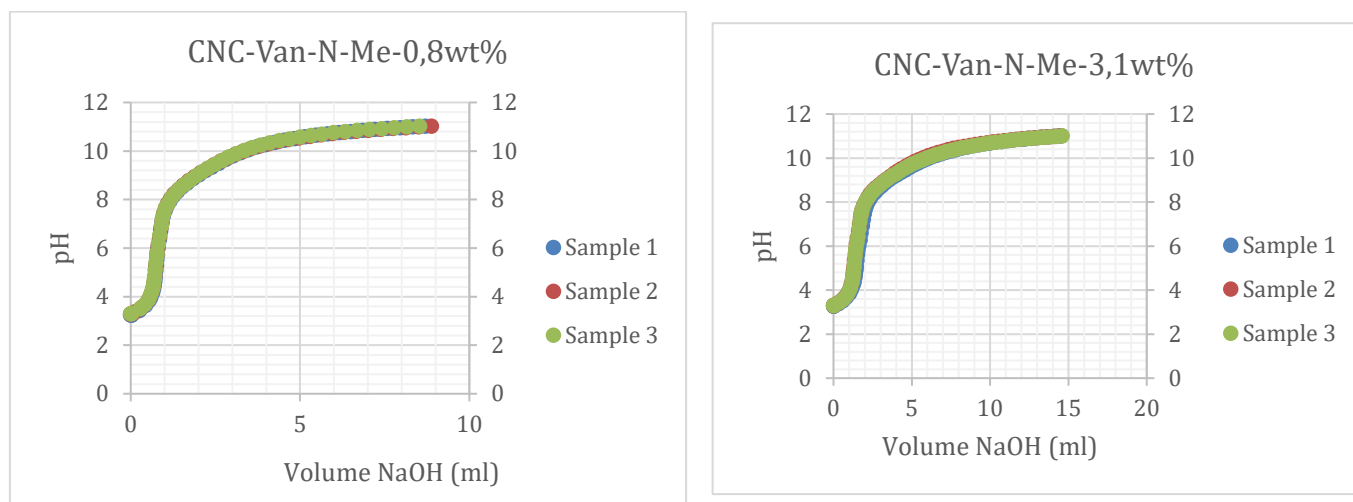
En tydlig ökning visas för alla prover. Vid lägre CNC-koncentrationer låg torrvikten mellan 1,02–1,45 vikts% medan värdena vid högre CNC-koncentrationer låg mellan 3,057–3,44 vikts%. IsoVan-N-Me hade den högsta torrvikten vid 0,8 vikts% CNC (1,45 vikts%), medan Isovan-N-iProp hade det högsta värdet vid 3,44 vikts% i den högre koncentrerade CNC lösningen. Az-Van-N-Me och Az-IsoVan-N-Me hade något lägre värden vid högre CNC-koncentration jämfört med de DAA baserade proverna.

För den preliminära screeningen av salterna, ökade torrhalten drastiskt till 2,6 vikts% för Az-IsoVan-N-Me. Medan det minskade för Az-Van-N-Me till 0,93 vikts%.

4.3 Sulfathalt

För de omodifierade lösningarna användes det högre värdet som en uppskattning för ytladdningen under beräkningarna av de efterföljande konjugeringarna. Detta kan möjligen orsaka en ökning av tillsatsen av Az-salt och DAA. Referenskurvorna från titreringen syns i bilagor.

För de modifierade lösningarna såg titreringskurvorna visuellt likadana ut. I Figur 7 syns titreringskurvorna för Van-N-Me vid 0,8 vikts% och 3,1 vikts% som exempel. Resterande kurvor finns tillgängliga i Bilaga B. Antalet ekvivalenspunkter och sulfathalt varierade däremot, vilket redovisas i Tabell 4 och 5. För att underlätta beräkningarna användes medelvärdet av triplikaterna för respektive ekvivalenspunkt.



Figur 7. Titreringskurva för konjugerad lösning av Van-N-Me med 0,8wt% och 3,1 wt% CNC

I lägre koncentrationer (Tabell 2) är trenden generellt tre ekvivalenspunkter med undantag för Van-N-Me och IsoVan-N-Me. Az-IsoVan-N-Me som visade ytterligare en ekvivalenspunkt på ett av proverna med sulfathalten 376,96 $\mu\text{mol/g}$.

Tabell 2. Sulfatinnehållet för respektive ekvivalenspunkt hos de modifierade lösningarna vid låg koncentration (0,8 vikts% CNC)

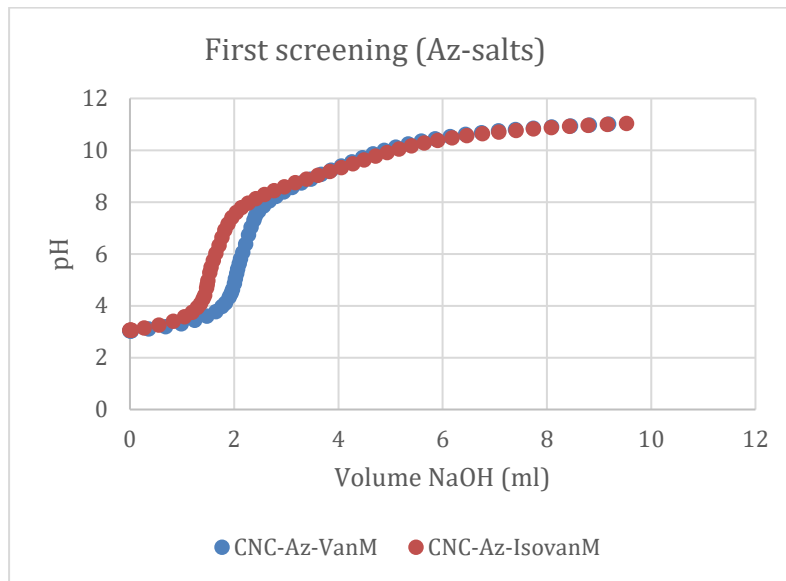
Förening	Ekvivalenspunkter	Sulfathalt ($\mu\text{mol/g}$)	Funktionalisering
CNC-ref-0,8vikts%	2	289 312	-----
Az-Van-N-Me	3	109,74 153,6 114,87	Fullständig
Az-IsoVan-N-Me	3	83,19 121,32 294,38	Partiell
Van-N-Me	2	117,71 142,35	Fullständig
IsoVan-N-Me	2	110,76 153,33	Fullständig
Van-N-iProp	3	152,58 151,67 172,77	Fullständig
IsoVan-N-iProp	3	114,18 143,37 509	Partiell

Utifrån Tabell 3, visas en konsekvent trend på två ekvivalenspunkter vid högre koncentrationer. IsoVan-N-Me verkar även ha lägst sulfatinnehåll, tillsammans med salterna. För Az-Van-N-Me och IsoVan-N-Me detekterades ytterligare en punkt på ett av deras respektive prover med sulfathalten 257,78 $\mu\text{mol/g}$ och 56,26 $\mu\text{mol/g}$.

Tabell 3. Sulfatinnehållet för respektive ekvivalenspunkt hos de modifierade lösningarna vid hög koncentration (3,1 vikts% CNC)

Förening	Ekvivalenspunkter	Sulfathalt ($\mu\text{mol/g}$)	Funktional-isering
CNC-ref-3,1vikts%	2	229 249	-----
Az-Van-N-Me	2	65,48 90,71	Fullständig
Az-IsoVan-N-Me	2	61,69 88,63	Fullständig
Van-N-Me	2	114,45 145,19	Fullständig
IsoVan-N-Me	2	56,26 77,36	Fullständig
Van-N-iProp	2	155,09 176,23	Fullständig
IsoVan-N-iProp	2	104,98 129,54	Fullständig

Figur 8 visar titreringskurvan för Az-CNC lösningarna vid medelkoncentration. I tabell 4, visar salterna samma trend på tre ekvivalenspunkter som vid låg koncentration. De två första punkterna indikerar att en partiell funktionalisering har skett med tanke på att den tredje punkten i respektive lösning är jämförelsevis högre än referensen. Eftersom endast ett prov testades för varje saltlösning kan resultaten av den uppskattade sulfathalten inte garanteras.



Figur 8. Saltmodifierade lösningarna i 1,15vikts% CNC

Tabell 4. Sulfatinnehåll för respektive ekvivalenspunkt för salterna vid medelkoncentration (1,15vikts% CNC)

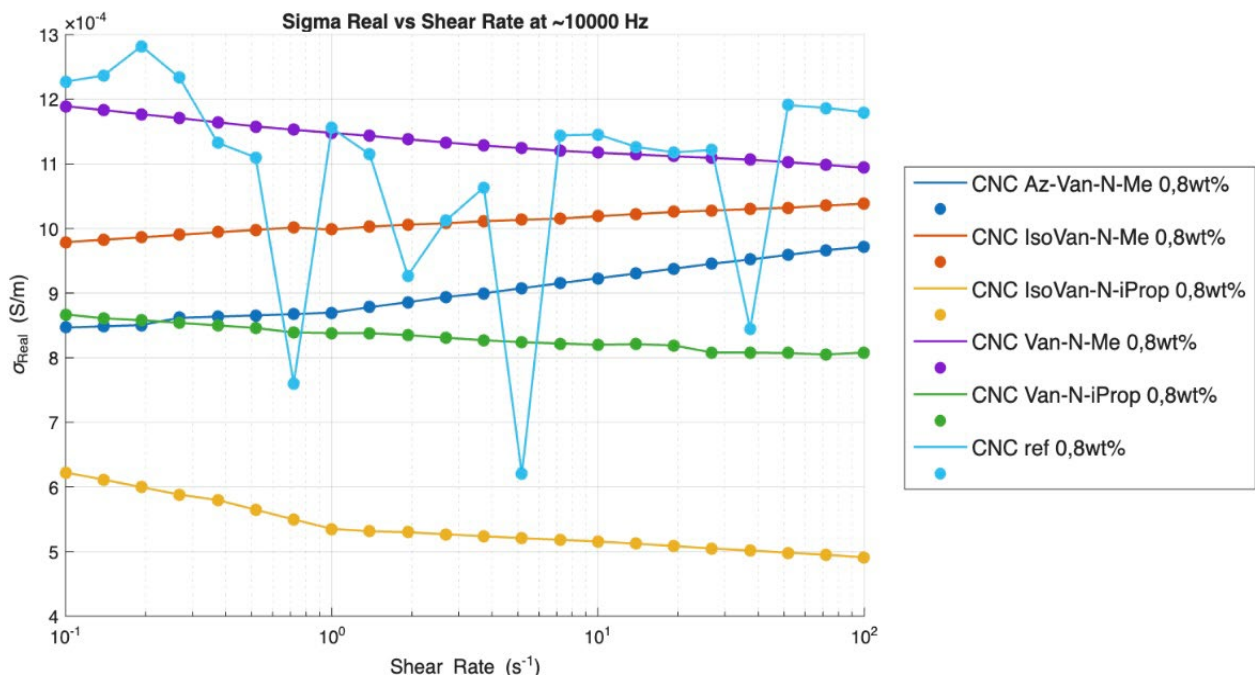
Förening	Ekvivalenspunkter	Sulfathalt ($\mu\text{mol}/\xi$)	Funktionalisering
CNC-ref-1,15vikts%	2	28 312	-----
Az-VanM	3	208,63 231,703 497,075	Partiell
Az-IsoVanM	3	151,998 181,289 506,52	Partiell

4.4 Reologi-Dielektrisk Spektroskopi

I följande system kommer konduktiviteten att separeras till en real del (σ_{real}) och en imaginär del (σ_{imag}). Den reala delen representerar laddningstransporten i systemet (jobmobilitet, perkolering och konnektivitet). Medan den imaginära delen speglar

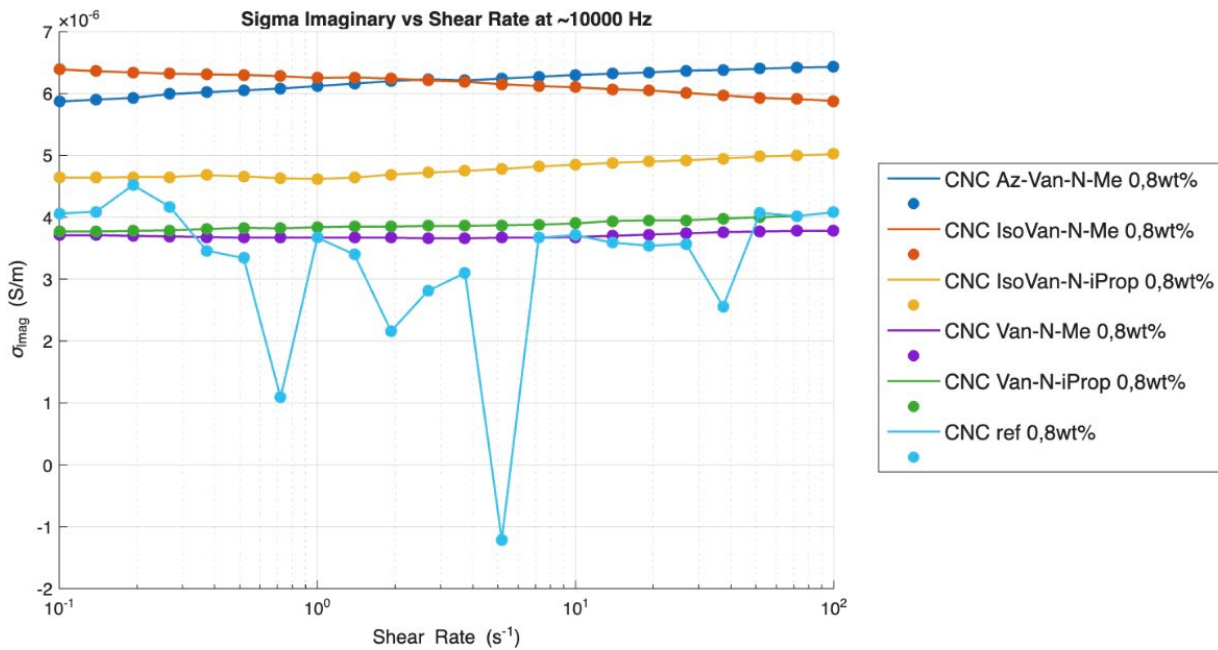
materialets dielektriska respons (polarisering och relaxationsväg). En separat plot för viskositeten ingår också för att tydligare kunna se skillnad i flödesbeteende.

Den omodifierade lösningen i Figur 9 har en extremt instabil och fluktuerande beteende. Tillsatserna i den reella delen visade dock högre konduktivitetvärden och stabilisering jämfört med den omodifierade lösningen. Van-N-Me har den högsta konduktiviteten, följt av IsoVan-N-Me i den reella delen. Medan Van-N-iProp och IsoVan-N-iProp har lägst konduktivitet.



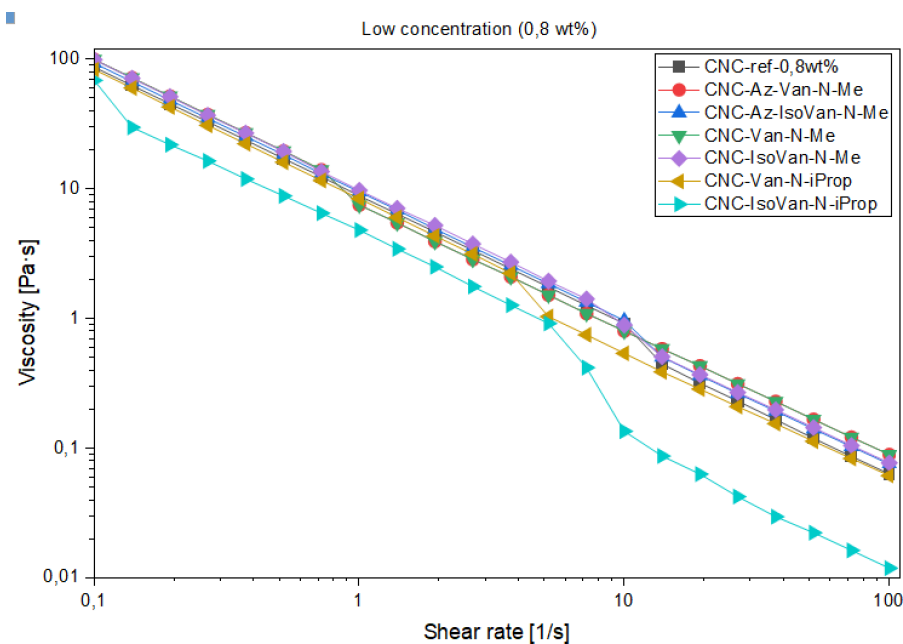
Figur 9. Den reella delen av konduktiviteten för 0,8 vikts% CNC som funktion av skjuvhastigheten vid frekvensen 10 kHz.

I den imaginära delen i Figur 10 var tillsatserna i stort sett stabila med en svag ökning, där IsoVan-N-Me återigen hade ett av de högsta konduktivitetvärdena tillsammans med Az-Van-N-Me. Däremot fluktuerar Az-Van-N-Me en aning. IsoVan-N-iProp hade den lägsta konduktiviteten. Det andra Az-saltet (Az-IsoVan-N-Me) exkluderades från analysen på grund av tekniska problem med dess datafil.



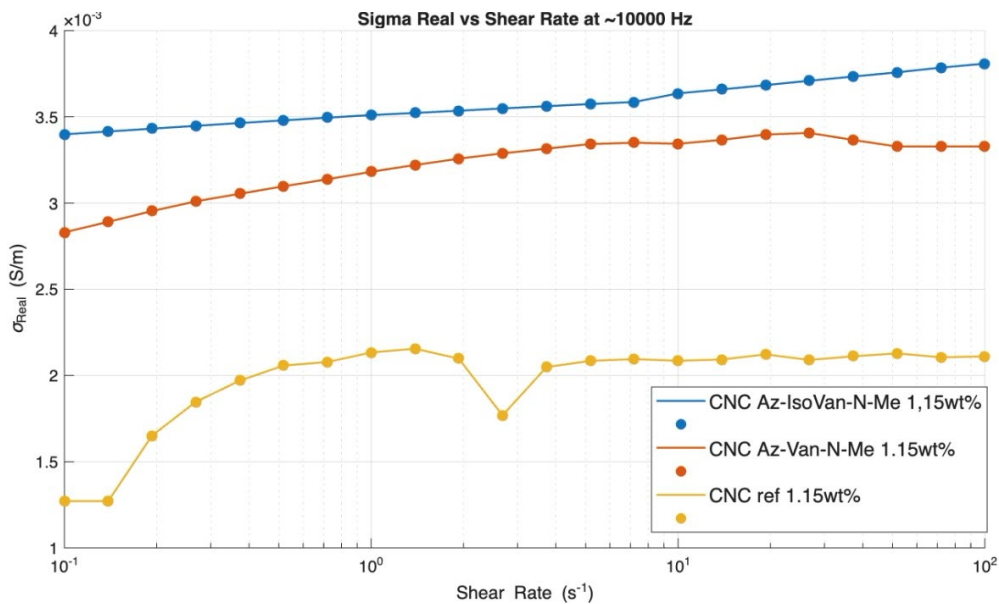
Figur 10. Den imaginära delen av konduktiviteten för 0,8 vikts% CNC som funktion av skjuvhastigheten vid frekvensen 10 kHz.

Viskositetsprofilen för samtliga prover uppvisade ett skjuvtunnande beteende, där viskositeten minskar med ökande skjuvhastighet. Detta illustreras i Figur 11. IsoVan-N-iProp hade den lägsta viskositeten och visade ett mer fluktuerande beteende medan IsoVan-N-Me hade den högsta viskositeten.

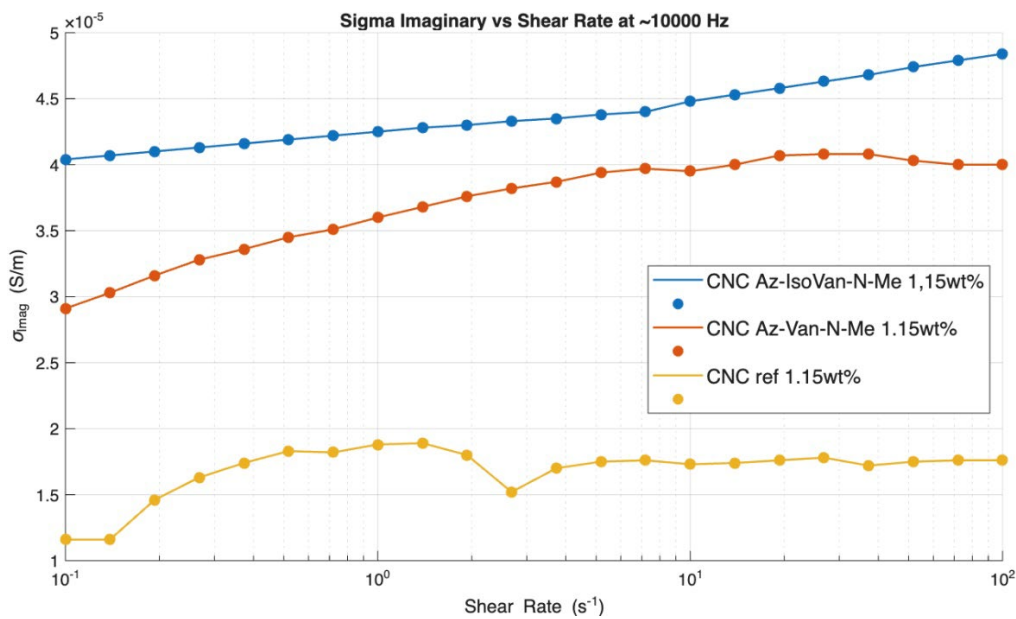


Figur 11. Viskositeten för lösningarna vid 0,8 vikts% CNC

Både den reella och imaginära delen av konduktiviteten visar liknande trender, vilket illustreras i Figur 12 och 13. Konduktivitetsvärdena är högre än vid låg koncentration och ökade med skjuvhastigheten för salterna. Az-IsoVan-N-Me visade den högsta konduktiviteten medan den omodifierade lösningen hade den lägsta. Även här visade den omodifierade lösningen ett mer instabilt beteende.

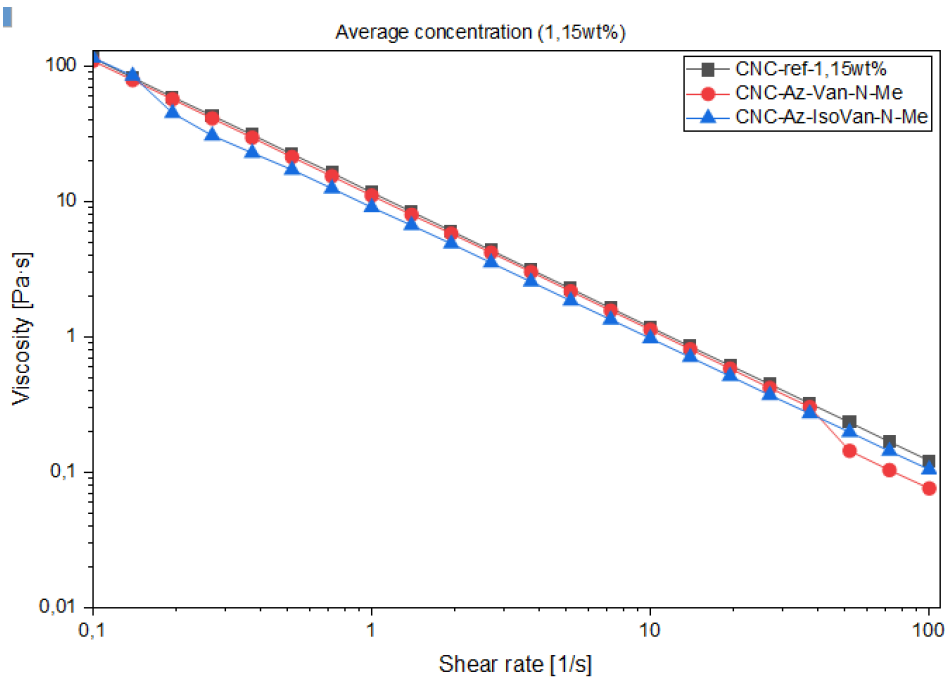


Figur 12. Den reella delen av konduktiviteten för 1,15 vikts% CNC som funktion av skjuvhastigheten vid frekvensen 10 kHz.



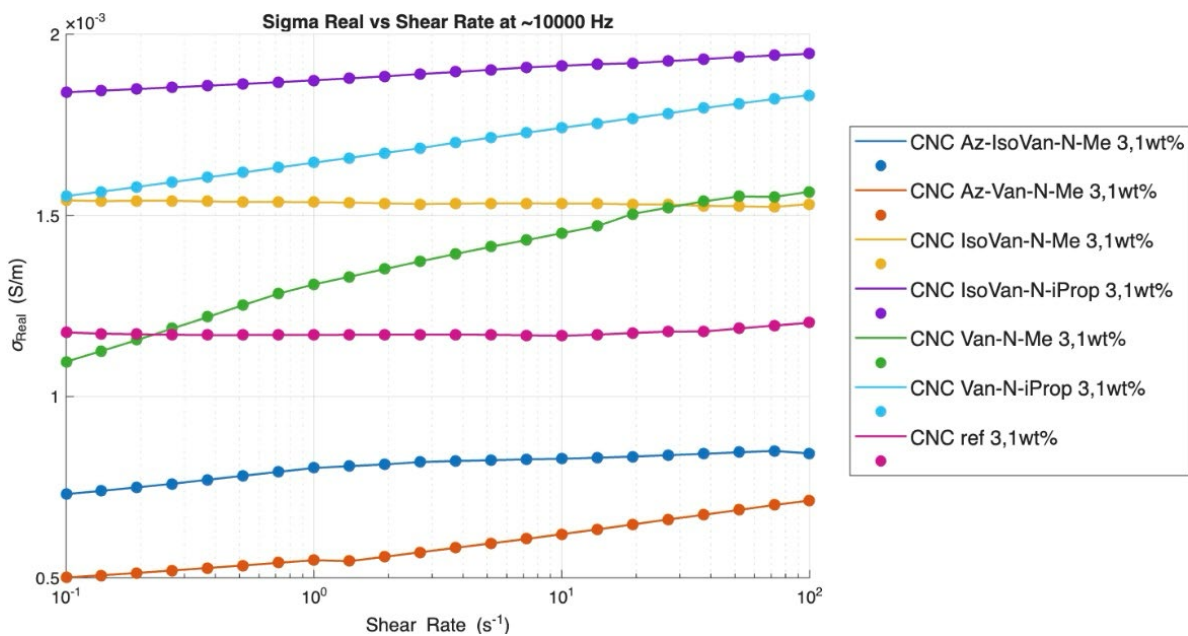
Figur 13. Den imaginära delen av konduktiviteten för 1,15 vikts% CNC som funktion av skjuvhastigheten vid frekvensen 10 kHz.

Figur 14 visar det reologiska beteendet för den preliminära screeningen vid medelkoncentration. Viskositetsprofilen är oförändrad där salternas viskositet minskar linjärt med ökande skjuvhastighet. De visar alltså samma skjuvtunnande och icke-newtonsk beteende som vid lägre koncentrationer.

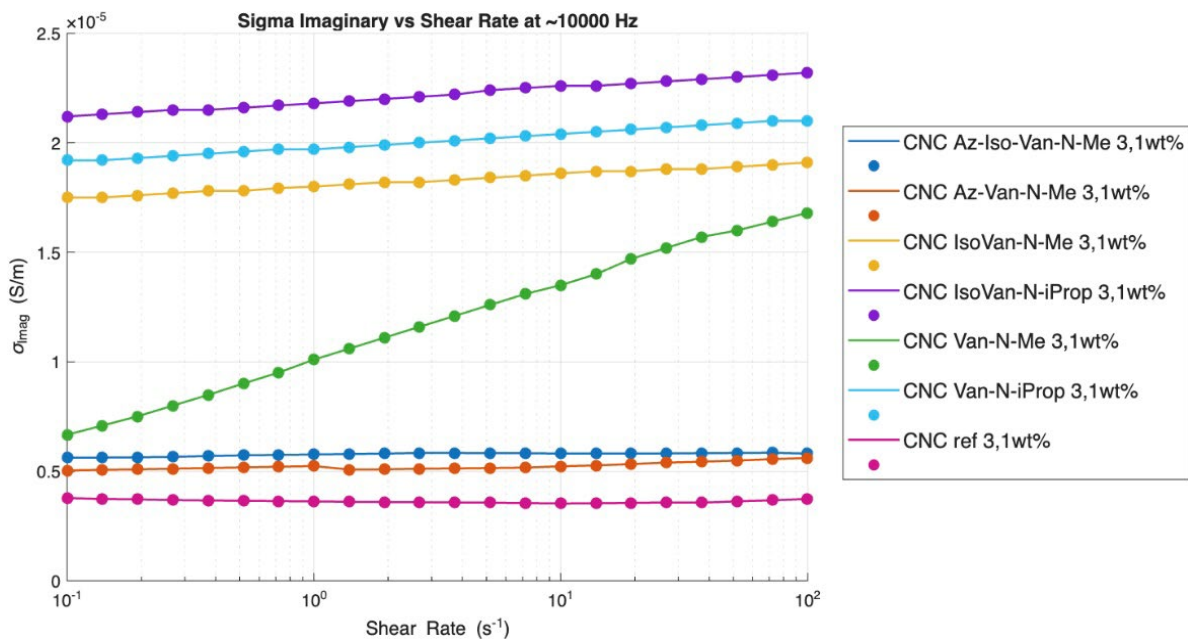


Figur 14. Viskositeten för saltlösningarna vid 1,15 vikts% CNC

Konduktivetsvärdena är ännu högre än vid de lägre koncentrationerna i Figur 15, med undantag för IsoVan-N-iProp som minskar en aning. Tillsatserna visar att de är starkt beroende av skjuvhastigheten där Az-salterna har lägst konduktivitet medan de grenade DAA (Van-N-iProp och IsoVan-N-iProp) visar de högsta i den reella delen. Den omodifierade lösningen är nästan rak med skjuvhastigheten. Samma gäller för den imaginära delen i Figur 16 där den också visar lägst konduktivitet. Van-N-Me och Van-N-iProp är mest skjuvberoende. Salterna uppvisar en mer stabilt beteende och ökning i konduktivitet i jämförelse med den omodifierade lösningen i den imaginära delen.

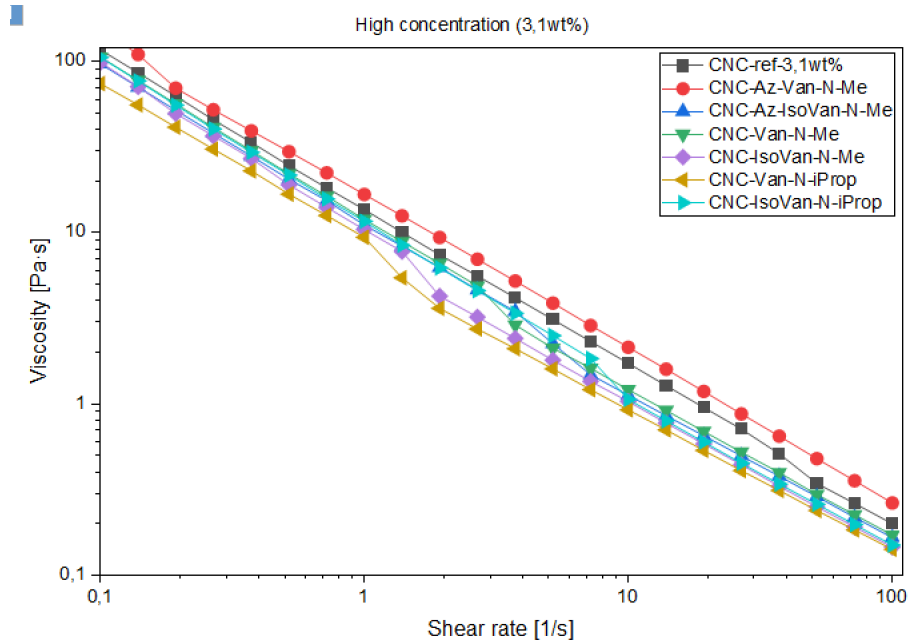


Figur 15. Den reella delen av konduktiviteten vid 3,1 vikts% CNC som funktion av skjuvhastigheten vid frekvensen 10 kHz.



Figur 16. Den imaginära delen av konduktiviteten vid 3,1 vikts% CNC som funktion av skjuvhastigheten vid frekvensen 10 kHz.

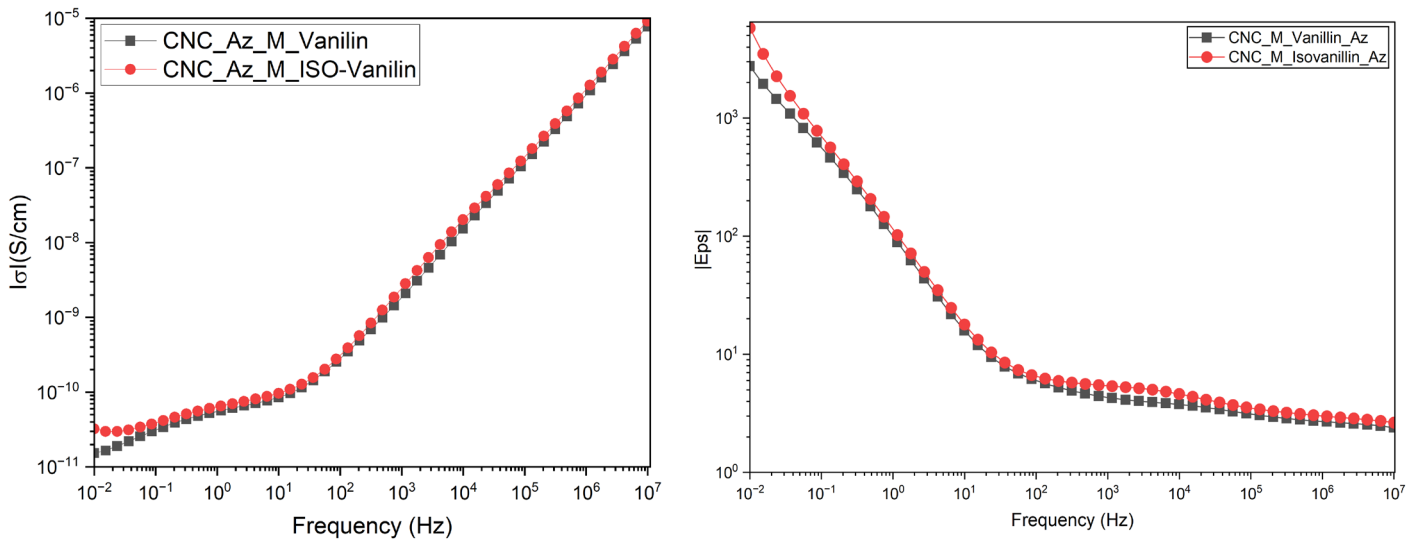
Viskositetsprofilen är likadan som vid de lägre koncentrationerna med en skjuvtunnande och icke-newtonsk beteende. Detta syns tydligt i Figur 17. Van-N-iProp och IsoVan-N-iProp har lägst viskositet medan Az-Van-N-Me har högst.



Figur 17. Viskositeten för lösningarna vid 3,1 vikts% CNC

4.5 BDS

Graferna i Figur 18, visar att konduktiviteten minskar med ökande frekvens. Medan impedansen ökar. Az-IsoVan-N-Me har en aning högre konduktivitet och impedans än Az-Van-N-Me.



Figur 18. Konduktiviteten respektive impedansen för Az-salterna

5. Diskussion

Torrviktsmätningarna visade en tydlig ökning vid låga CNC koncentrationer medan resultaten vid högre koncentrationer varierade mer, särskilt för salterna. Detta indikerar att konjugeringen lyckades. Vid låga koncentrationer var IsoVan-N-Me mest framgångsrik med den högsta torrvikten på 1,45 vikts% medan Van-N-Me dominerade vid höga koncentrationer (3,44 vikts%). Salterna vid hög koncentration visade en mindre minskning troligen på grund av CNC aggregation som minskar sulfatjonernas ytillgänglighet. Vid måttliga koncentrationer visade Az-IsoVan-N-Me en drastisk ökning på 2,6 vikts%, vilket kan bero på bland annat provberedning eller för lite provmängd. För att verifiera resultatet krävs det dock fler mätningar.

Alla CNC referenser visade en trend på två ekvivalenspunkter vid sulfatmätningarna. Intressant nog hade de mer koncentrerade lösningarna något lägre sulfathalt än förväntat. Detta kan antagligen bero på de intermolekylära interaktionerna mellan CNC-partiklarna som begränsar sulfatjonernas tillgänglighet. Det är dock viktigt att notera att fel koncentration på NaOH-lösning användes vid beräkningar ($267\mu\text{mol/g}$) för 1,15 vikts% CNC satsen och att den faktiska sulfathalten är någorlunda lägre ($245\mu\text{mol/g}$). Vilket kan ha orsakat extra tillskott av Az-salt i lösningen.

Efter modifieringen med Az-salterna och DAA minskade sulfathalten, vilket tyder på att funktionaliseringen var effektiv. Speciellt för Isovan-N-Me vid högre koncentrationer som hade den lägsta sulfathalten. Föreningens meta substituerade hydroxylgrupp kan nog ha gett annorlunda steriska förhållanden eller starkare joniska interaktioner med sulfatjonerna i CNC. Detta kan förklara behovet av extra syralösning vid mätningen, för att kunna dra ner pH-värdet till 3.

Generellt visade proverna med högre koncentration samma trend som referensen medan lägre koncentrationer oftast visade tre ekvivalenspunkter. Den tredje ekvivalenspunktens kan bero på eventuella biprodukter, sidoreaktioner, ytterligare protonering/deprotonering eller ofullständig funktionalisering. I vissa fall kunde en extra ekvivalenspunkt uppkomma som kan ha orsakats av orenheter i provet eller mätbrus i titreringskurvan.

Utifrån de reologiska- och dielektriska mätningarna, visade både de modifierade och omodifierade CNC ett skjuvtunnande beteende som ger upphov till ett icke-newtonskt flöde. Viskositeten för proverna minskade linjärt med ökande skjuvhastighet. Det här beteendet var oförändrat över koncentrationerna. Detta överensstämmer inte med tidigare studie Sahlin, Karin, et al. 2018, där det rapporteras att viskositeten ökade för de konjugerade Az-CNC suspensionerna, särskilt vid ökande CNC koncentrationer. Dessutom rapporterades i samma studie att den omodifierade CNC suspensionen hade

mer ett newtonskt beteende. I både låg och hög koncentrationer har Van-N-iProp och IsoVan-N-iProp någorlunda lägre viskositet.

Vid låg koncentration ökade tillsatserna konduktiviteten, stabiliteten, polariseringen och jonmobiliteten i systemen. Detta tyder på att tillsatserna förbättrar ledningsvägarna som ger en bättre konnektivitet i systemet och att skjuvningen hjälper CNC kedjorna att ordna sig så laddningarna lättare kan röra sig. Salternas motsvarande DAA (Van-N-Me och IsoVan-N-Me) visar högst respons i den imaginära delen, och samma för Az-Van-N-Me fast för den imaginära delen. Resultatet för Az-IsoVan-N-Me saknas dock men beräknas att visa liknande trend som Az-Van-N-Me. Den omodifierade CNC lösningen har lägre konduktivitet och en mer instabil beteende med negativa fluktuationer som indikerar låg dielektrisk respons och svag polarisering, troligen på grund av svaga intermolekylära interaktioner hos CNC-partiklarna.

Konduktivetsvärdena är högre vid medelkoncentration än vid lägre. Az-salterna stabiliserar och ökar konduktiviteten i förhållande till den applicerade skruvningen, vilket indikerar att joner och dipoler orienteras bättre och ökar polariseringen som ger en högre dielektrisk respons. Az-IsoVan-N-Me hade högst konduktivitet, följt av Az-Van-N-Me. Detta är förutsedd med tanke på dess effektivare funktionalisering i jämförelse med vanillin saltet. Den omodifierade CNC lösningen har lägst konduktivitet och är återigen instabil med sämre polarisering.

Vid högre koncentrationer steg konduktivetsvärdena ännu högre med skjuvhastigheten i jämförelse med de lägre koncentrationerna. Tillsatserna visar liknande trend som vid lägre koncentrationer där tillsatserna kraftigt ökar ledningen, och den dielektriska responsen samt stabiliserar systemet. Detta indikerar väldigt starka interaktioner mellan tillsatserna och CNC-partiklarna som kan främja nätverksbildningen. Van-N-Me och Van-N-iProp visade att de var starkt beroende av skjuvningen som tyder på att systemet bryts ner och omorganiserar vid skjuvning. Den omodifierade lösningen erhöll den lägsta konduktiviteten och har även lägst polarisering.

De ytmodifierade CNC filmerna i BDS visar att salterna har väldigt låg elektrisk konduktivitet som tyder på låg elektrisk respons. Däremot visade de en ganska hög impedans. Detta kan indikera en begränsad jonmobilitet i systemet, sannolikt på grund av starka interaktioner mellan de katjoniska salterna och sulfatjonerna i CNC. Samtidigt innebär det också att CNC-Az systemen har goda dielektriska egenskaper. Az-Isovan-N-Me hade en någorlunda högre konduktivitet och impedans än Az-Van-N-Me. Detta kan möjligen bero på den meta substituerade hydroxylgruppen i isovanillin, som antagligen har en starkare affinitet till CNC partiklarna än para positionen i vanillin. Det saknas dock en referensfilm för att stödja detta resultat.

5.1 Framtida forskning

För framtida studier rekommenderas att fler Az-salter med strukturella variationer undersöks för att få en större bild på strukturens påverkan på materialens respons och egenskaper. Det som var särskilt intressant var de grenade salterna som inte lyckades syntetiseras under denna studie. Deras syntes visade tydliga skillnader jämfört med de linjära salterna, som exempelvis högre vatteninnehåll i den öppna ringformen och en tendens att degradera vid högre temperaturer, vilket kan bero på steriskt hinder hos amingruppen. Alternativa syntesmetoder bör därför utforskas för att optimera reaktionsförhållanden.

Fler mätningar borde också utföras som inkluderar viktiga parametrar såsom permittivitet, dielektrisk förlust, förlustmodul och lagringsmodul. Detta skulle ge en mer fullständig bedömning av systemens nätverksdynamik, gelpunkt, elasticitet, viskoelastiska egenskaper samt om de uppvisar en mer gel-lik eller vätske-lik beteende. Dessutom borde fler mätningar på filmer med olika koncentrationer undersökas för att ge en bättre förståelse för systemens beroende till koncentrationen och dielektriska respons.

Fastän tillsatserna visade en ökning i konduktiviteten hos suspensionerna var dessa värden relativt låga i suspensionerna. De är nog därför inte lämpliga för tillämpningar som kräver hög elektrisk ledningsförmåga, såsom inom mjuka aktorer, biosensorer, vävnadsteknik och artificiella muskler. Men deras höga dielektriska egenskaper är mycket lovande och kan potentiellt vara användbara i tillämpningar som läkemedelssystem, biomedicinska material och materialvetenskap (exempelvis isolatorer).

6. Slutsats

De konjugerade CNC-Az och CNC-DAA systemen uppvisa i överlag en effektiv och lyckad funktionalisering, vilket framgås av ökad torrhalt och minskad sulfathalt som indikerar att sulfatjonerna konsumerats. Viskositetsprofilen var oförändrad över koncentrationerna och visade regelbundet ett skjuvtunnande- och icke-newtonsk beteende som utskiljer sig från tidigare studier. Samtidigt visar tillsatserna en ökad ledningsförmåga, speciellt vid högre koncentrationer och skjuvning som indikerar tätare perkoleringsnätverk. Skjuvningens effekt verkar stabilisera och därmed öka orienteringen av jonerna/dipolerna som ger ökad polarisering och dielektrisk respons. Detta tyder på mer tätare och alignerad nätverk. Särskilt för IsoVan-N-Me som jämt visa högsta responsen. De omodifierade CNC lösningarna visade å andra sidan en mer

instabilt dielektrisk respons, speciellt vid lägre koncentrationer, vilket indikerar en svag nätverksbildning och sämre perkoleringsväg.

Tydliga skillnader mellan grenade och linjära amingrupper observerades. De linjära amingrupperna i DAA gav generellt högre respons, särskilt vid lägre koncentrationer, medan de grenade visade lägre viskositet och starkare skjuvbereoende.

Hydroxylgruppens position spelade också en stor roll, där isovanillinets meta-position integrerade starkare med CNC och gav högre elektrisk respons till skillnad från vanillinets para-position. Därutöver hade koncentrationen också en stor betydelse.

Högre koncentrationer hade en starkare nätverksbildning och högre elektroresponsivitet än vid lägre koncentrationer.

7. Referenser

- [1] Ali I, Xudong L, Xiaoqing C, Zhiwei J, Pervaiz M, Weimin Y, et al. (2019) A review of electro-stimulated gels and their applications: Present state and future perspectives. *Materials Science and Engineering: C*. 103:109852. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109852>
- [2] Wang L, Huang P, Bai J, Wang H, Zhang L, Zhao Y, et al. (2023) Simultaneous Electrochemical Determination of Phenol Isomers in Binary Mixtures at a Poly(phenylalanine) Modified Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 28;1(8):403–13. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)17168-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)17168-9)
- [3] Rojas, O. “Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials.” *Semantic Scholar*, 2016, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26015-0>.
- [4] Kontturi E, Laaksonen P, Linder MB, Nonappa, Gröschel AH, Rojas OJ, et al. (2018) Advanced Materials through Assembly of Nanocelluloses. *Advanced Materials*. 30(24):1703779. <https://doi.org/10.1002/adma.201703779>
- [5] Norrrahim, Mohd Nor Faiz, et al. (2021) Nanocellulose: The next Super Versatile Material for the Military, *Materials Advances*, <https://doi.org/10.1039/d0ma01011a>
- [6] Lee Y, Zhang H, Yu HY, Tam KC. (2022) Electroconductive cellulose nanocrystals-Synthesis, properties and applications: A review. *Carbohydrate Polymers*. 289:119419. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119419>
- [7] Ghasemlou M, Daver F, Ivanova EP, Habibi Y, Adhikari B. (2021) Surface modifications of nanocellulose: From synthesis to high-performance nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 119:101418, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101418>
- [8] 5. Sahlin K, Forsgren L, Moberg T, Bernin D, Rigdahl M, Westman G. (2017) Surface treatment of cellulose nanocrystals (CNC): effects on dispersion rheology. *Cellulose* ;25(1):331–45.
- [9] Börjesson M, Sahlin K, Bernin D, Westman G. (2017) Increased thermal stability of nanocellulose composites by functionalization of the sulfate groups on cellulose nanocrystals with azetidinium ions. *Journal of Applied Polymer Science*. 135(10), DOI: 10.1002/app.45963
- [10] Wojno S, Amit Kumar Sonker, Feldhusen J, Westman G, Kádár R. (2023) Isotropic Gels of Cellulose Nanocrystals Grafted with Dialkyl Groups: Influence of Surface Group Topology from Nonlinear Oscillatory Shear. *Langmuir*. 39(18):6433–46. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00210>
- [11] Chattopadhyay S, Keul H, Moeller M. (2012) Functional Polymers Bearing Reactive Azetidinium Groups: Synthesis and Characterization. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 15;213(5):500–12. <https://doi.org/10.1002/macp.201100480>

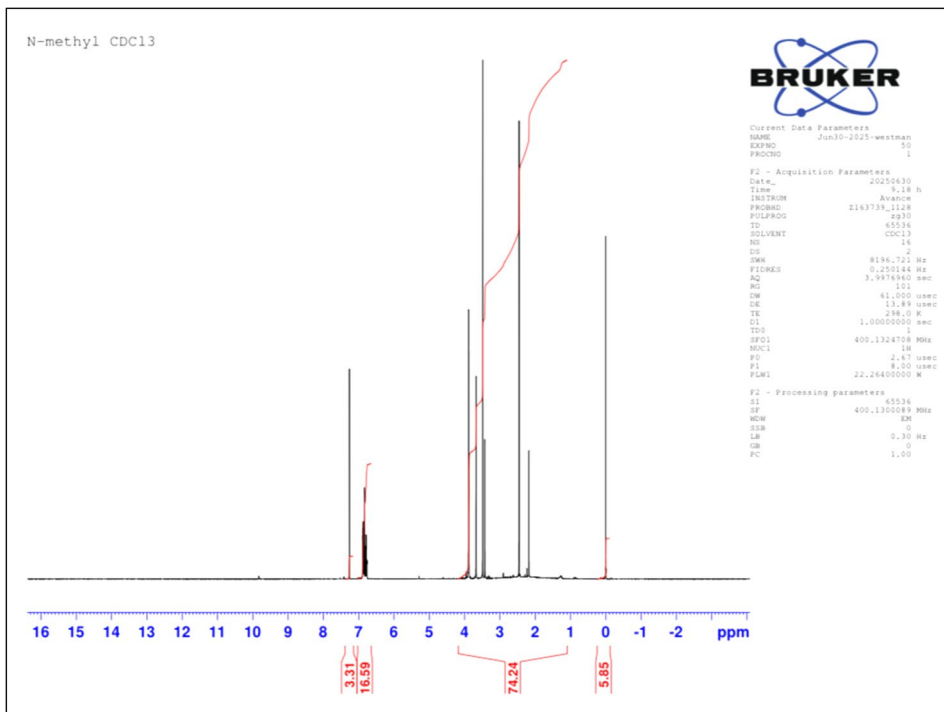
[12] Kumari K, Kumar S, Sharma RK, Kumar R, Vij A, Ahmed F, et al. (2023) Dielectric properties of spinel ferrite nanostructures. In: Ferrite Nanostructured Magnetic Materials Woodhead Publishing; p. 599–631. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823717-5.00003-6>

[13] Thomas S, Thomas R, Zachariah AK, Raghvendra Kumar Mishra, et al. (2017) Spectroscopic methods for nanomaterials characterization. Amsterdam, Netherlands: Elsevier; pp 237–299, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00010-8>

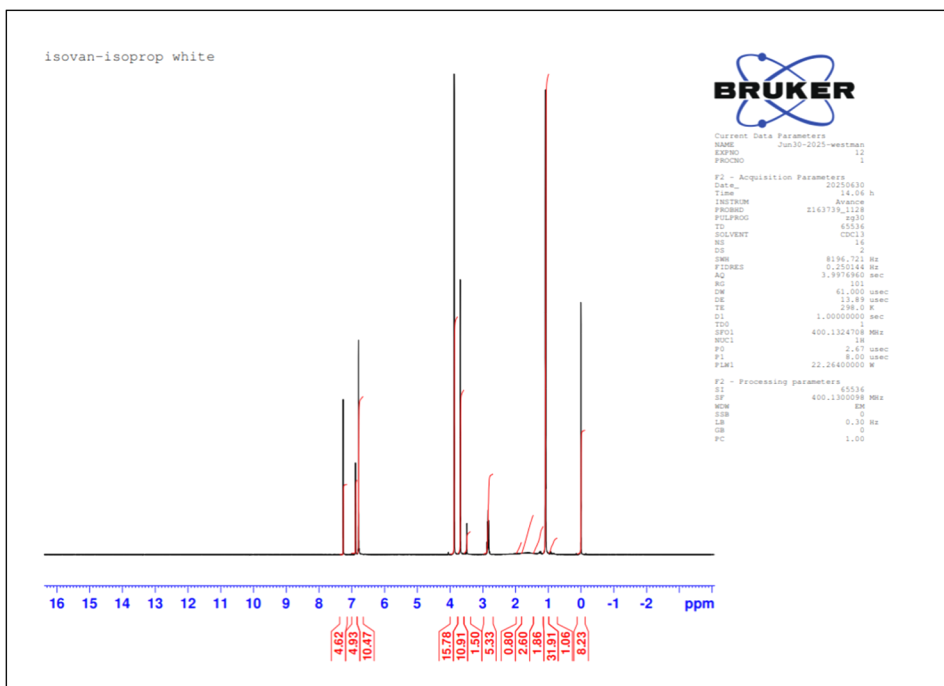
[14] Duan Z, Hou S. (2023) Rheological properties of fresh recycled concrete In Multi-Functional Concrete with Recycled Aggregates, *Elsevier eBooks*. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering pp 59–83. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89838-6.00011-6>

[15] Basics of rheology | Anton Paar Wiki [Internet]. Anton Paar. <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-rheology/#rheology-and-viscous-behavior>

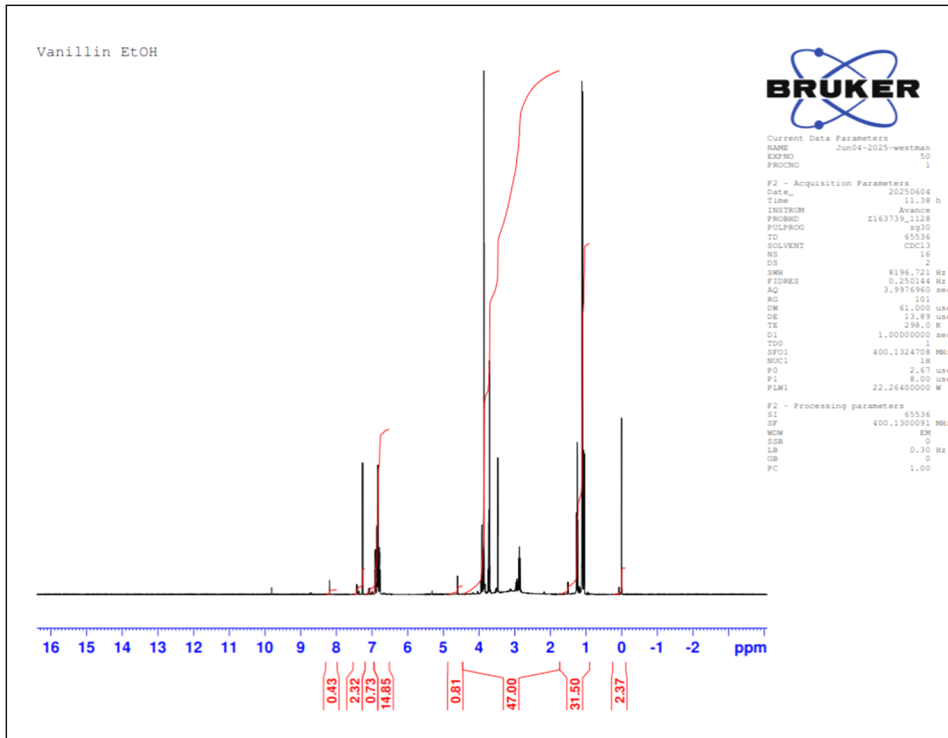
Bilaga A – NMR Spektrum



Figur A1. Visar 1H NMR-spektra för Van-N-Me

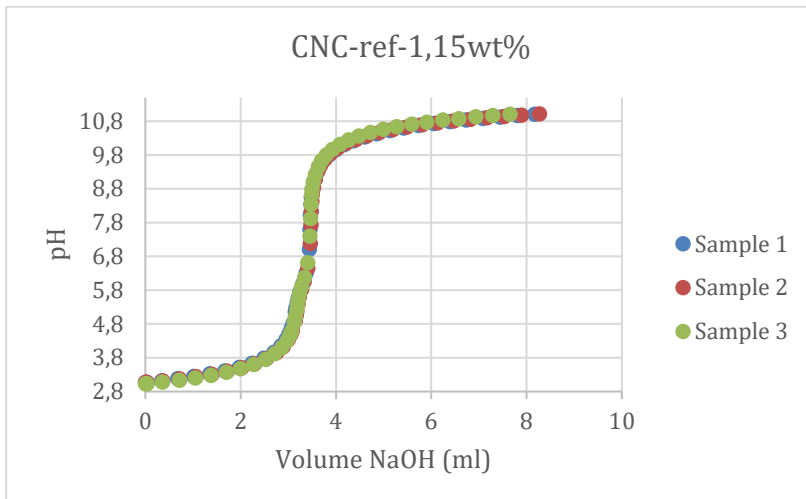


Figur A2. Visar 1H NMR-spektra för IsoVan-N-iProp

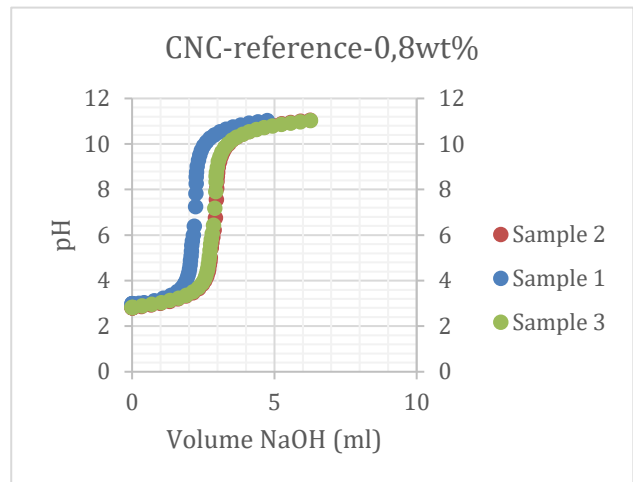
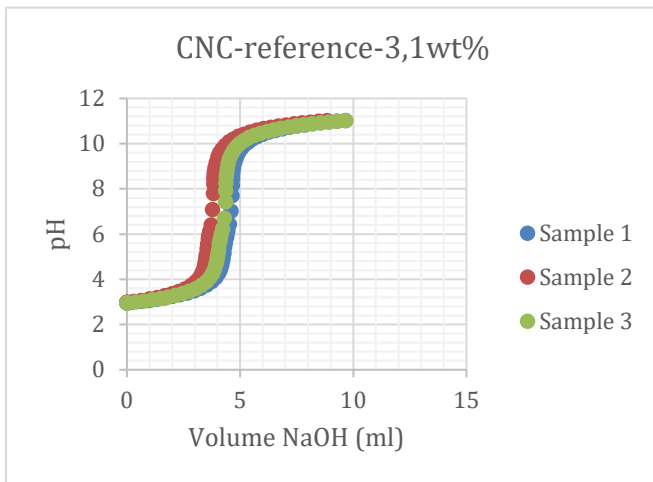


Figur A3. Visar 1H NMR-spektra för Van-N-iProp

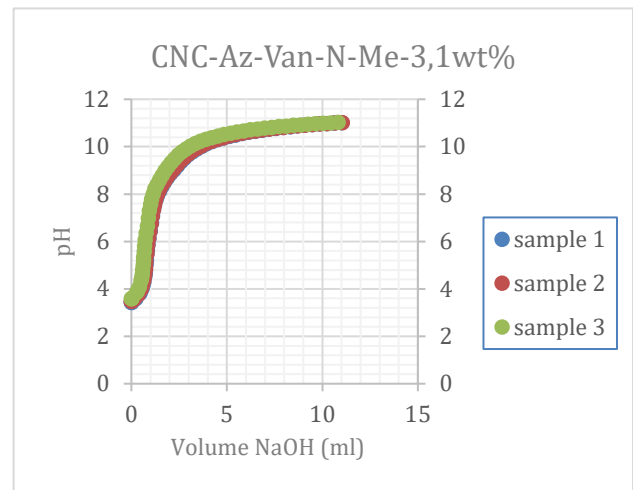
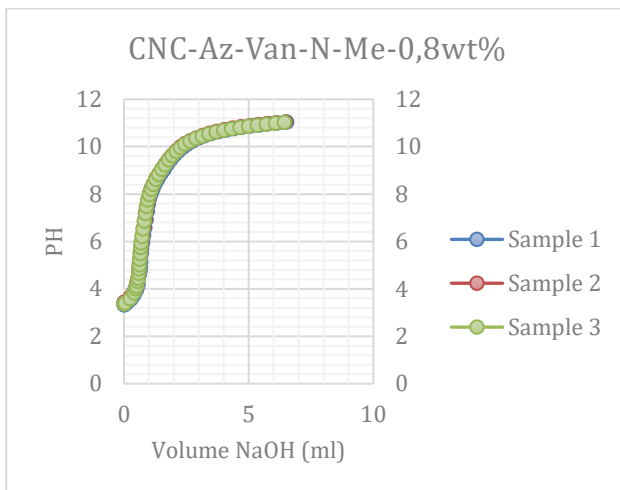
Bilaga B – Titreringskurvor



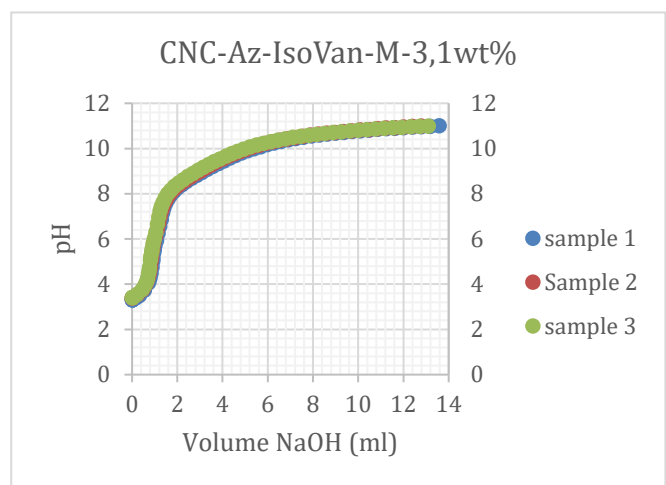
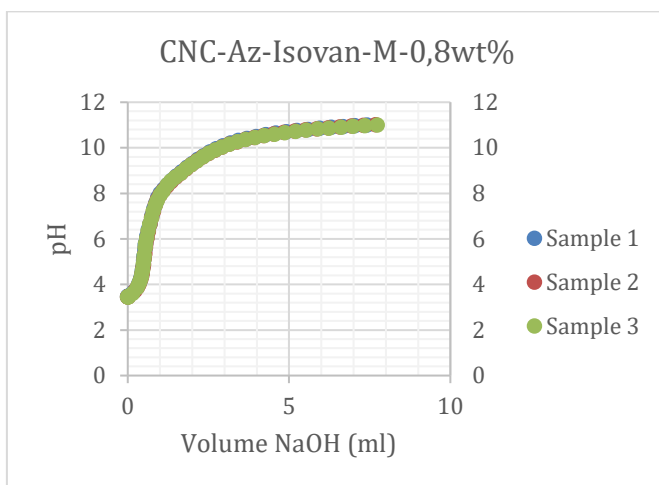
Figur B1. Titreringskurva för 1,15 vikts% CNC



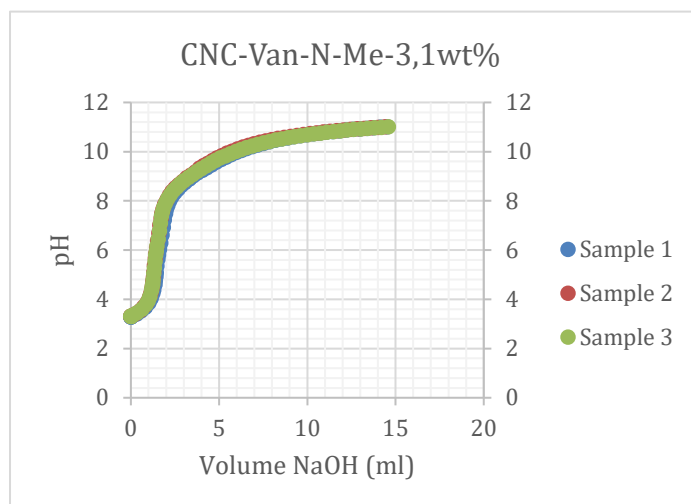
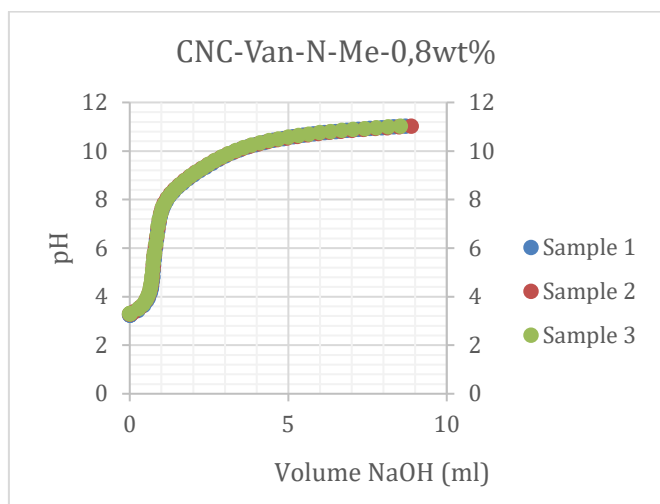
Figur B2. Titreringskurva för 3,1vikts% och 0,8 vikts% CNC



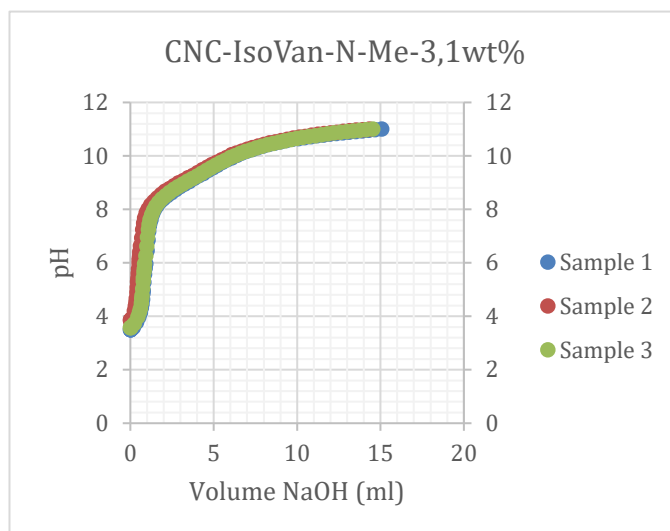
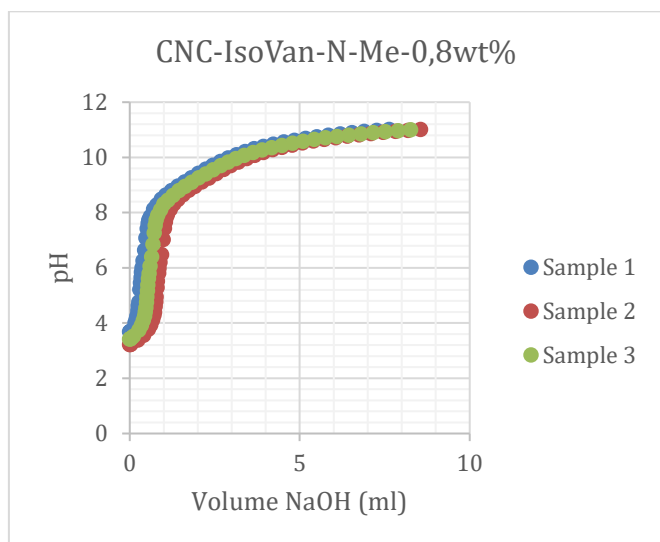
Figur B3. Titreringskurva för Az-Van-N-Me i låg och hög CNC concentration



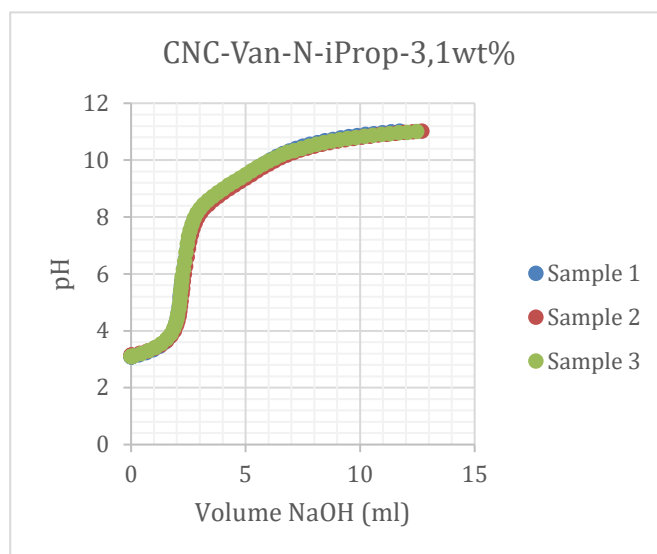
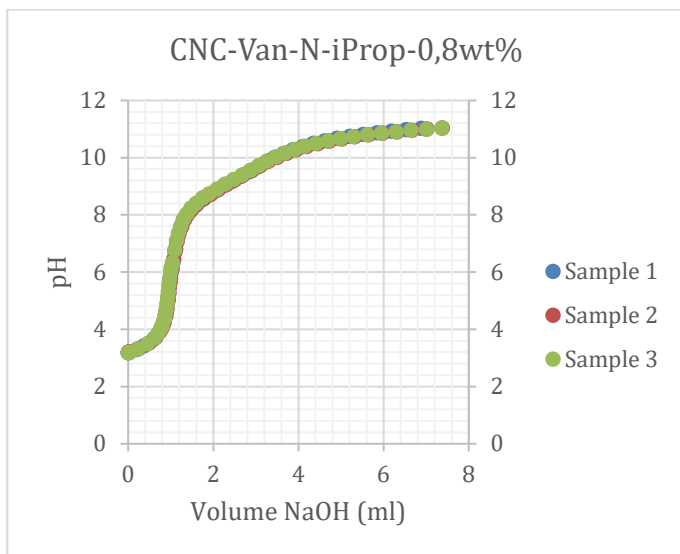
Figur B4. Titreringskurva för Az-IsoVan-N-Me i låg och hög CNC koncentration



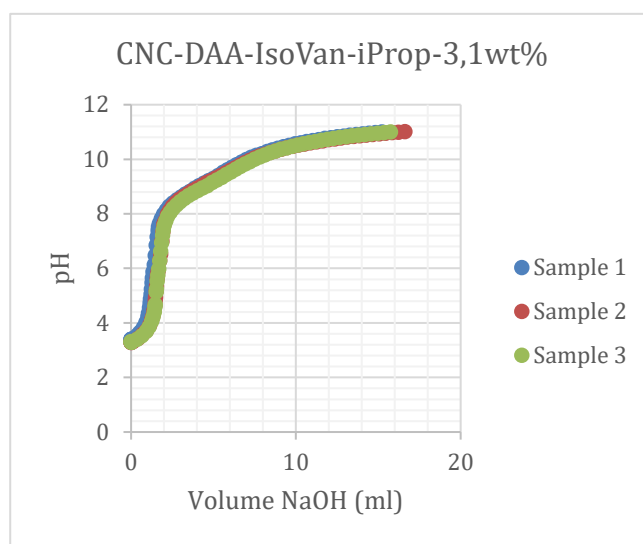
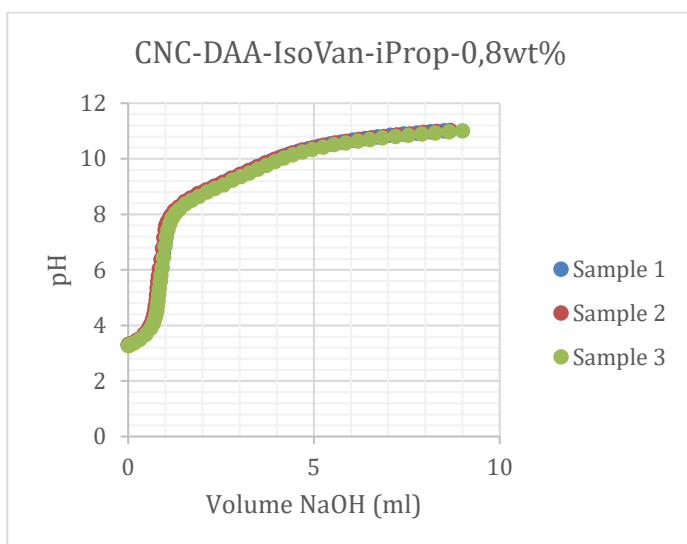
Figur B4. Titreringskurva för Van-N-Me i låg och hög CNC koncentration



Figur B5. Titreringskurva för IsoVan-N-Me i låg och hög CNC koncentration



Figur B6. Titreringskurva för Van-N-iProp i låg och hög CNC concentration



Figur B6. Titreringskurva för IsoVan-N-iProp i låg och hög CNC koncentration

EXAMENSARBETE 2025

Karakterisering av Elektroresponsiva CNC-Az och CNC-DAA System



CHALMERS