Ytmodifiering av Cellulosananokristaller genom AKD behandling

Examensarbete inom Kemiteknik

Roaa Dadouch

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2024
www.chalmers.se

Examinator: Gunnar Westamn, Institution för Kemi och kemiteknik
Handledare: Jelka Feldhusen, Institution för Kemi och kemiteknik

Examensarbete 2024
Institution för Kemi och kemiteknik
Chalmers Tekniska Högskola
SE-412 96 Göteborg
Telefon +46 31 772 1000

Sammanfattning

Cellulosa finns i naturen i många olika former, framför allt i växtfibrer och trä. Cellulosa är en luktfri, färglös och icke-toxisk polymer som erbjuder flera uppmärksammade egenskaper som mekanisk styrka och relativ termisk stabilitet.

Nanomaterialet cellulosananokristall (CNC) har sitt ursprung i cellulosa. CNC kan bildas från cellulosa-mikrofibriller genom en kontrollerad process där cellulosa-molekylkedjorna binds samman genom van der Waals-krafter och vätebindningar i växtcellens vägg. I mikrofibrillerna finns det både ordnade (kristallina) och icke-ordnade (amorfa) områden, och CNC kan extraheras när dessa områden utsätts för kemiska, mekaniska eller enzymatiska behandlingar. Genom en syrahydrolys av cellulosa med koncentrerad svavelsyra kan CNC framställas, vilket resulterar i nanofibrer med anjoniska sulfatgrupper på ytan.

Alkylketendimer (AKD) är ett viktigt ytbehandlingsmedel inom pappersindustrin och reagerar med cellulosa genom en förestringreaktion som bildar ß-ketoester. Denna reaktion sker långsamt, och därför kan den påskyndas genom uppvärmning, vilket i sin tur effektiviserar spridningen av AKD på fiberens yta.

I detta arbete har CNC ytmodifierades med AKD för att undersöka och optimera de kemiska reaktionerna som kan förbättra CNC:s egenskaper såsom hydrofobicitet under varierande förhållanden såsom tid, temperatur, AKD-föreningar och koncentrationer. Ytmodifieringen av CNC genomfördes både i suspension och direkt på CNC-filmer för att effektivt kunna modifiera CNC med AKD och därigenom förbättra dess egenskaper. Ytmodifieringar av CNC i suspensioner under varierande förhållanden, fungerade inte fullständigt och ofta svagare signaler för bildandet av β-ketoester. Däremot har direkta ytmodifieringa på CNC-filmer varit mer framgångsrika. Trots dessa framgångar i vissa experiment visade resultaten att CNC förblir hydrofilt även efter modifiering för både i suspension och med direkta modifieringar, och bättre reningsmetoder för AKD kan behövas för att effektivisera processen.

Abstract

Cellulose is found in nature in many different forms, especially in plant fibers and wood. Cellulose is an odorless, colorless, and non-toxic polymer that offers several notable properties such as mechanical strength and relative thermal stability.

The nanomaterial cellulose nanocrystal (CNC) originates from cellulose. CNC can be formed from cellulose microfibrils through a controlled process where the cellulose molecular chains are bound together by van der Waals forces and hydrogen bonds in the plant cell wall. In the microfibrils, there are both ordered (crystalline) and unordered (amorphous) areas, and CNC can be extracted when these areas are subjected to chemical, mechanical, or enzymatic treatments. Through acid hydrolysis of cellulose with concentrated sulfuric acid, CNC can be produced, resulting in nanofibers with anionic sulfate groups on the surface.

Alkyl ketene dimer (AKD) is an important surface treatment agent in the paper industry and reacts with cellulose through an esterification reaction that forms ß-ketoester. This reaction occurs slowly, and therefore it can be accelerated by heating, which in turn facilitates the dispersion of AKD on the fiber surface.

In this work, CNC was surface modified with AKD to investigate and optimize the chemical reactions that can improve CNC's properties such as hydrophobicity under varying conditions such as time, temperature, AKD compounds, and concentrations. The surface modification of CNC was conducted both in suspension and directly on CNC films to effectively modify CNC with AKD and thereby enhance its properties. Surface modifications of CNC in suspensions under varying conditions were not fully successful and often resulted in weaker signals for the formation of β-ketoester. However, direct surface modifications on CNC films have been more successful. Despite these successes in certain experiments, the results showed that CNC remains hydrophilic even after modification for both in suspension and with direct modifications, and better purification methods for AKD may be needed to streamline the process.

Förord

Jag vill tacka framför allt min examinator Gunnar Westman för hans tålamod och stöd under examensarbetet. Hans vägledning och erfarenhet har varit avgörande för min förståelse av projektet. Jag vill också tacka min handledare Jelka Feldhusen för hennes stöd och hjälp. Stort tack till alla som arbetade i labbet. Deras hjälp och samarbete har varit värdefulla för mig och skapat en inspirerande arbetsmiljö.

Innehållsförteckning

1. Introduktion ... 3

1.1 Bakgrund ... 3

1.2 Syfte ... 3

1.3 Avgränsningar ... 3

1.4 Frågeställningar ... 4

2. Teori ... 5

2.1 Cellulosa ... 5

2.2 Cellulosa nanokristaller (CNC) ... 6

2.3 Alkyl ketene dimer (AKD) ... 5

2.4 Ytmodifiering av CNC ... 7

2.5 Nuclear magnetic resonance (NMR) ... 8

2.6 Fourier transform infrared (FTIR) ... 9

3. Metod ... 9

3.1 Framställning av AKD ... 9

3.2 Förberedelsen av låg sulfat CNC ... 10

3.3 Torrhalt mätning ... 10

3.4 Sulfathalt bestämning ... 10

3.5 Kontaktvinkel mätning ... 10

3.6 Fourier transform infrared (FTIR)-mätning ... 10

3.7 Tillverka CNC-filmer ... 11

3.8 Ytmodifiering ... 11

3.8.1 Ytmodifiering i suspension ... 11

3.8.2 Ytmodifiering direkt på CNC-filmer ... 12

4. Resultat ... 13

4.1 NMR ... 13

4.1.1. AKD metod 1 ... 13

4.1.2. AKD metod 2 ... 13

4.1.3. AKD metod 3 ... 14

4.2 Torrhalt ... 15

4.3 Sulfathalt ... 15

4.4 Ytmodifiring av CNC med AKD ... 16

4.4.1 CNC-suspension ... 16

4.4.2 Direkt på CNC-filmer ... 23

5. Diskussion ... 31

5.1 Framtida forskning ... 33

6. Slutsats ... 34

7. Referenslista ... 35

1 Introduktion

1.1 Bakgrund

Under de senaste åren har intresset ökat för cellulosa nanokristaller (CNC) på grund av dess unika egenskaper såsom låg kostnad, hög styrka och förmågan att bilda vätebindningar. CNC erbjuder ett brett tillämpningsområde och som sträcker sig från förstärkning i nanokompositer till användning i membran, filmer och som funktionaliserade läkemedelsbärare [1]. Användning av dessa material är inte ny, men har ökat i takten med behovet av att minska användningen av fossila materialet och material som kan tillhandahålla lättare struktur. Nanocellulosamaterial finns i flera olika former och inte bara som kristaller men också som cellulosa nanofibriller (CNF). Cellulosafibrer har många fördelar såsom låg densitet, goda mekaniska egenskaper, förnybarhet och tillgängligt i stora volymer. Både CNC och CNF är mycket tunna ca 10 nm tjocka, men de skiljer sig i längden då CNC är ca 200 nm lång och CNF är längre och sträcker sig upp till mikrometerstorlekar. För att framställa CNF behöver fibrerna först förbehandlas och sedan homogeniseras cellulosafibrerna i vatten. CNC framställs genom att utsätta cellulosafibrerna för syrahydrolys som effektivt tar bort de icke-ordnade segmenten av fibern vilket i sin tur förbättrar kristallsrukturen [2].

Alkylketendimer (AKD) används inom pappersindustrin som ett viktig ytbehandlings medel. Med dess unika egenskaper, ökar den papperets hydrofobicitet och tryckbarhet [1]. Tillämpningsområdena för AKD utvidgas gradvis på grund av den ökande användningen av träbaserade material under de senaste åren. När AKD används som ett internt bindemedel som gör fiberytn mer hydrofob, ökar det vinkeln där fibrerna interagerar med vätskor. Således får material som tillverkats genom att modifiera cellulosaderivat med AKD en mycket bättre kemisk bindningsförmåga [8].

1.2 Syfte

Syftet med detta examensarbete är att undersöka möjligheten att funktionalisera cellulosa nanokristaller (CNC) med AKD. Denna undersökning fokuserar på att hitta de bästa förhållanden för att funktionalisera CNC-SO_3H med AKD inklusive tid, temperature, torrhalten av CNC och sulfathalten samt avgöra vilka AKD-föeningar som är mest effektiva för denna process.

1.3 Avgränsningar

Studien kommer begränsas endast till ytmodifiering av CNC i lösning med AKD-föreningar och de kommer ej undersökas andra ytmodifieringstekniker som tryckning. Baserat på tillgängligheten kommer endast specifika AKD-föreningar att undersökas för CNC-funktioalisering. De experimentella delarna kommer att utföras under specifika och kontrollerade förhållande på labbet vilket kan skilja sig från industriella förhållanden. För CNC-suspensioner kommer testas modifierigstider på 1timme till 4timmar under olika temperature (30°C,50°C, 70°C och rumstemperatur) att utvärderas. Vid direkt modifiering av CNC-filmer kommer försöken att inkludera olika dopptider, temperaturer och AKD-koncentrationer.

Dopptiderna kommer att variera från 30minuter till 2minuter, torktiden kommer att variera mellan 24 timmar och 10 minuter och temperaturen i ugnen kommer att variera från 80°C till 50°C. I detta projekt kommer alla ytmodifiringar av CNC att genomföras i vattenmiljö.

1.4 Frågeställningar

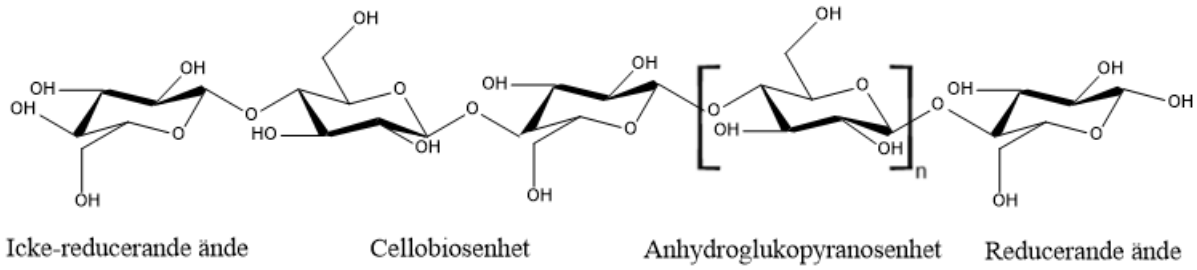
Kan CNC funktionaliseras effektivit med AKD? Vid vilka optimala reaktionsförhållande (tid, temperature, torrhalt av CNC och sulfathalten) kan detta uppnås? Vid vilka dopptider, AKD-koncentration, torktider och temperatur? Vilka AKD-föreningar fungerar och inom vilket processfönster?

2. Teori

2.1 Cellulosa

Cellulosa förekommer i många olika former i naturen, framför allt i växtfibrer men också i vissa djur och alger men i mindre mängder. Den utgör en betydande del av trä med ungefär 40–50 vikt%. Den finns inte bara i trä utan även i andra växtmaterial såsom bambu, halm och kapok. En särskilt ren källa till cellulosa är bomull och den innehåller över 90 vikt% cellulosa [4]. Den är en luktfri, icke-toxisk och färglös fast polymer och erbjuder flera fördelaktiga egenskaper som stor mekanisk styrka, biokompatibilitet, hydrofilicitet, relativ termisk stabilitet, hög sorptionskapacitet och anpassningsbart optiskt utseende [5]. Cellulosa består av D-glukopyranosringenheter i en C-4-1-stol-konfiguration och är sammanbunda via β-1,4-glykosidbindningar som i sin tur orsakar rotation av kedjan med 180 °. Den upprepande enheten i cellulosa är cellobios och har en längd på 1,3 nm [4].

De tre hydroxylgrupperna som finns i varje anhydroglukosenhet (AGU) tillsammans med glykosibindningen och syreatomerna i D-glukopyranosringen, interagerar genom att bilda intramolekylära och intermolekylära vätebindningar. På en cellulosamolekyl är kedjeändarna kemiskt olika. Den ena änden är reducerande och består av en D-glukopyransoenhet och är i jämvikt med aldehydfunktionen, den andra änden är icke-reducerande och innehåller en anomerisk C-atom kopplad via glykosidbindningar som visas i Figur 1. Detta är karakteristiskt för polymerer som formas genom polykondensation[4].



Figur 1. Strukturen för en cellulosamolekyl

2.2 Cellulosa nanokristaller (CNC)

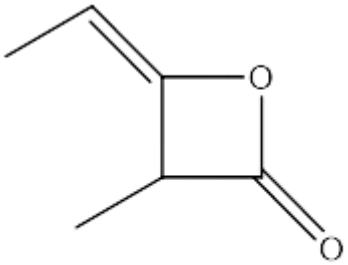
Den unika nanomaterialen cellulosananokristall har sitt ursprung i den naturliga och mest rikliga polymeren, cellulosa. Dessa nanomaterial kännetecknas av en rad uppmärksammande egenskaper såsom optiska förmågor, kemiska egenskaper, reologiska beteende och mekaniska styrka [6]. Genom en noggrann och kontrollerad process bildas cellulosananokristaller från cellulosa-mikrofibrillerna. Cellulosa-molekylkedjor binds samman genom van der Waals-krafter och vätebindningar i växtcellens vägg och vilket bildar grundläggande fibriller. Dessa mikrofibriller har ordnade (kristallina) områden och icke-ordnade (amorfa) områden. När dessa områden utsätts för kemiska, mekaniska eller enzamytiska behandlingar, kan cellulosa-mikrofibrillerna extraheras och cellulosananokriatller (CNC) bildas [7].

CNC kan framställas genom en syrahydrolys av cellulosa med koncenrerad svavelsyra. I denna process bryts cellulosastrukturen ner och bildar istället en stavformade nanofibrer med anjoniska sulfatestergrupper på ytan [7].

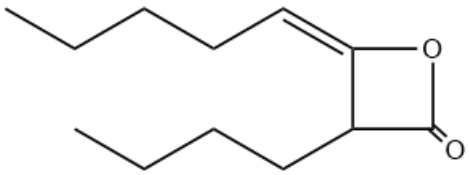
CNC är särskillt intressant inte bara för sina mekaniska och kemiska egenskaper utan även för sina miljömässiga fördelar. CNC har en låg ekotoxikologisk risk, en utmärkt biologisk nedbrytbarhet och låg cytotoxicitet för olika typer av djur-och mänskliga celler [7].

2.3 Alkyl ketene dimer (AKD)

En AKD molekylstruktur består av två långa alkylkedjor som är fästa i en fyratom heterocykel. Vid ytmodifiering av cellulosa med AKD, reagerar laktongruppen i AKDs molekylen med hydroxylgrupperna (OH^-) på cellulosans yta och bildar ß-keto ester vilket gör cellulosan mer vattenresistent. Denna modifiering med AKD används mest för att förbättra cellulosans egenskaper och öka dess hydrofobicitet [1]. Två varianter av alkylketendimer (AKD) har framställts och undersöks i detta examensarbete, varav den ena använder propionylklorid och den andra butyrylklorid. Dessa presenteras i Figur 2 respektive Figur 3.

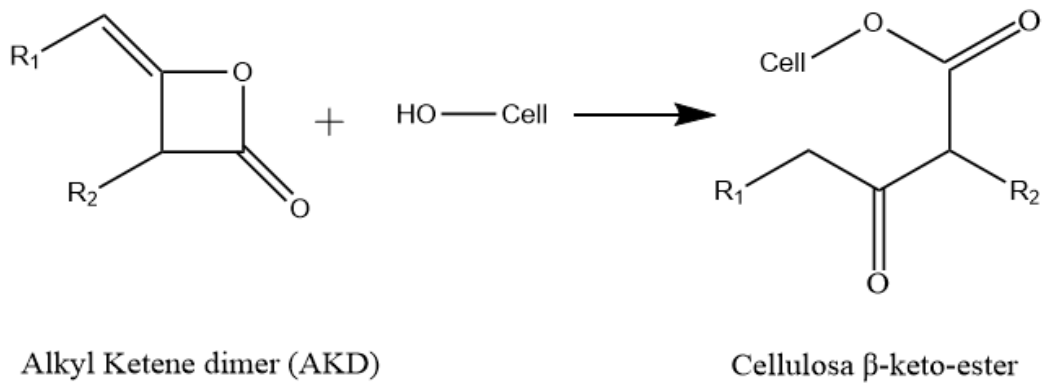


Figur 2. AKD struktur med propionylklorid



Figur 3. AKD struktur med butyrylklorid och två butyl grupper

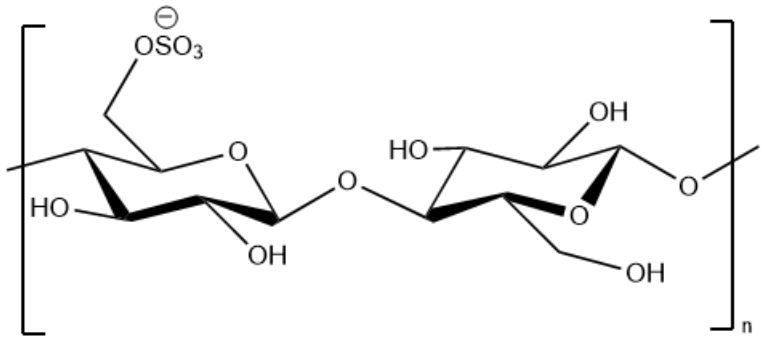
AKD reagerar med cellulosa genom förestring reaktion och alkylgrupperna överförs till cellulosans yta, detta visas i Figur 4 [9]. När AKD reagerar med cellulosa sker reaktionen ganska långsamt. För att påskynda reaktionen kan AKD-blandningen utsättas för värme vilket effektivt underlättar spridningen och förflyttningen av AKD på fibers yta [3].



Figur 4. AKD reagerar med cellulosanshydroxylgrupper och bildar ß-keto ester

2.4 Ytmodifiering av CNC

Som tidigare nämndes kan CNC framställas genom en process där cellulosafibrer hydrolyseras med koncenrerad svavelsyra. Under denna process med svavelsyran omvandlas några av hydroxilgrupperna på CNC-ytan till negativt laddade sulfat-estermolekyler som visas i Figur 5. Dessa negativt laddade grupper bidrar i sin tur till stabiliteten i vattenbaserade CNC-dispersionen och främjar även termisk nedbrytningen av CNC genom dehydreringsreaktion. I vissa fall där CNC blandas i en termoplastisk matris kan detta vara skadligt, eftersom nedbrytningen av CNC kan börja redan vid 150 °C. För högteknologiska tillämpningar med polymerer krävs bearbetning vid betydligt högre temperaturer. Bearbetningstemperaturerna varierar och för exempelvis polypropen ligger de vanligtvis mellan 210 och 250 °C [10].



Figur 5. Sulfaterad CNC

AKD kan effektivt hydrofobisera cellulosa i små mängder av vattenbaserade lösningar eftersom det är mindre benäget att hydrolyseras [11]. Enligt Yuan och Wen har AKD-modifiering använts för att förbättra hydrofobiciteten hos cellulosa och nanofibrillerad cellulosa (NFC). Expermintet genomfördes av Yuan och Wen där NFC ytmodifierades med AKD vid olika temperaturer och AKD-koncentrationer. Resultaten visade att graftutbytet minskade vid höga reaktionstemperaturer men ökade vid 110 °C. Ytmodifieringen ledde även till förbättrad hydrofobicitet, fiberdispersion och termisk stabilitet [12].

De kemiska modifieringarna med AKD har inte bara genomförts med NFC utan också med ved. I en studie av Shi et al. (2013) undersöktes ytmodifieringen av AKD-vax på kinesisk gran för att dels förbättra vedens hydrofobicitet och dimensionsstabilitet. Ytmodifieringen av kinesisk gran undersöktes under olika förhållanden, såsom AKD med varierande koncentrationer, behandlingstider och värme. Detta för att kunna bestämma de mest optimala förhållandena för modifieringen av kinesisk gran.

I experimentet testades modifieringen av ved med 2% och 5% AKD-koncentrationer och därefter behandlades proverna under olika tidsperioder (0,5, 1 och 2 timmar) under högt tryck (1,0 MPa). Proverna fick därefter torka och värmebehandlas vid 105–110 °C i fem timmar för att säkerställa reaktionen mellan AKD och veden. Resultatet visade att den ytmodifierade veden uppnådde betydande förbättringar med en 5 procenting AKD-lösning, både i hydrofobicitet och dimensionsstabilitet [14].

På liknande sätt kan liknande förbättringar av hydrofobiciteten förväntas vid ytmodifiering av CNC med AKD. Vid ytmodifieringen av CNC med AKD kommer AKD att reagera med hydroxylgrupperna och bilda en ketoesterstruktur på CNC-ytan. Sulfatinnehållet har en betydande inverkan på det reologiska beteendet hos CNC-suspensioner. Fler sulfatinnehåll på ytan av CNC minskar dess viskositet och dess reologiska egenskaper blir oberoende av tid. De negativt laddade sulfatgrupperna kan skapa ett negativt elektrostatiskt lager runt varje nanokristall [15]. När CNC-SO_3H ytmodifieras med AKD finns det en risk att de sura sulfatgrupperna påverka reaktionen och göra den mindre reaktiv vid högre sulfatinnehåll.

2.5 Nuclear magnetic resonance (NMR)

NMR-teknik är en analytisk metod som erbjuder både kvantitativ och kvalitativ mätning av komplexa prover på molekylär nivå. Vid användning av NMR krävs ingen förbehandling av prover vilket gör den mindre tidskrävande analysmetod till skillnad från andra analytiska metoder. Förutom detta är tekniken miljövänlig eftersom den kräver mindre mängder lösningsmedel och generar mindre avfall [16].

2.6 Fourier transform infrared (FTIR)

FT-IR har använts i över sjuttio år och metoden erbjuder en säker och kvalitativ identifiering av olika material baserat på deras spektrum och toppar, vilket ger en indikation på mängden närvarande material. Tekniken bygger på att infraröd strålning passerar genom ett prov och en del av denna strålning absorberas genom provets molekylära absorption och transmission. Strukturen hos varje molekyl resulterar i ett unikt infrarött spektrum. Infraröd spektroskopi har ett brett användningsområde, bland annat för att identifiera okända komponenter, fastställa kvaliteten på analysen och mäta komponenter som finns i provet [13].

3. Metod

3.1 Framställning av AKD

Metod 1

Först tillsattes 3,4 ml trietylamin(33,6mmol) till 5,0 ml dietyleter i vial A. Därefter tillsattes långsamt 2,1 ml propionylklorid(22,8 mmol) till samma vial. I vial B upprepades proceduren med samma mängder trietylamin och dietyleter men med 2,4 ml butyrylklorid (22,8 mmol). Båda vialerna värmdes upp till 60 °C i 4 timmar, därefter lämnades de i rumstemperatur under 24 timmar. Reaktionerna filtrerades och lösnigsmedlet avlägsnades genome en rullindunstare utan uppvärmning på grund av dietyleters låga kokpunkt.

Metod 2

I detta försök ersattes lösningsmedlet dietyleter med iso-butylacetat. Samma mängder av trietylamin,propionylklorid, butyrylklorid och lösningsmed används i båda vialerna A och B. Till skillnad från metod 1, är att reaktionen värmdes upp till 45 °C i en timme och varefter tillsattes en liten mängd dietyleter till varje reaction och blandingen fick stå i några minuter. Därefera filtrerades reaktionerna och slutligen rullindustnats med uppvärmning på cirka 65°C.

Metod 3

I det tredje expermintet användes etylacetat istället för iso-butylacetat. Återigen användes samma mängder av trietylamin, propinoylklorid, butyrylklorid och lösningsmedlet som i tidigare metoder. Reaktionstid och temperature är densamma som i metod 2, därmed indunstning utfördes på lägre temperatur på cirka 50 °C eftersom etylacetat har en lägre kokpunkt än iso-butylacetat.

3.2 Förberedelsen av låg sulfat CNC

För att förbereda CNC med låg sulfathalt togs 75 ml av en 3,8 vikt% CNC-suspension och späddes till 200 ml. Suspensionen placerades därefter i ett vattenbad inställt på 60 °C och hölls där i 3–4 timmar. Efter värmebehandlingen lämnades suspensionen att stå i rumstemperatur under 24 timmar. Följande steg involverade en dialysprocess för att eliminera så mycket svavelsyra som möjligt från lösningen. Lösningen hälldes i en 35 cm lång dialysmembran, vilken knöts ihop och placerades i en hink med avjoniserat vatten. Vattnet byttes varannan till var tredje timme, och processen fortsatte tills konduktiviteten i lösningen inte översteg 5 µS/cm. Vid denna punkt ansågs lösningen vara redo för att bestämma torrhalten och utföra titreringen för att bestämma sulfathalten.

3.3 Torrhalt mätning

Torrhaltmätning genomfördes genom en noggran och kontrollerad process för att säkerställa ett exakt resultat som möjligt. Först torkades tre glas-petriskålar i ugnen som var inställd på 100 °C i 24 timmar för att eliminera all fukt. Efter torkningen, vägdes varje petriskål noggrant tre gånger för att få en exakt vikt och sedan beräknades medelvärdet. Därefter pipterades 10g av CNC-suspensionen i varje petriskål. Petriskålar med CNC-suspensioner placerades i ugnen igen som var inställd på 50 °C och torkades i 24 timmar. Syftet med denna torkningssteg är att avdunsta allt vatten i suspensionen. Efter torkningen, vägdes petriskålarna igen för att senare beräkna torrhalten. Torrhalten beräknades enligt följande formel.

$$\text{Torrhalt (\%)} = \frac{\text{Mass after drying} - \text{Mean value}}{\text{Mass(added)}} * 100$$

3.4 Sulfathalt bestämning

Titrering utfördes i triplikat där var och en innehöll 15g av 1,34vikt%CNC-suspension. 40 µl av NaCl-lösning tillsattes till varje bägare med CNC-suspensionen. Efter tillsättningen sonikerades suspensionerna för att säkerställa en homogen blandning. Efter sonikering, placerades en magnetomrörare i bägaren för att underlätta omrörningen under titreringen. För att mäta konduktivitet och pH-värdet under titreringen, infördes både en konduktometer och en potentiometer i suspensionen. Tillsatta mängder av NaOH-lösningen styrdes av datorn genom ett tillsättningssystem och pH-värdet övervakades under titreringen. Under processen om pH-värdet blev för högt justerades detta genom att tillsätta 10 µl HCl för att sänka pH till ca 2,9–3 som är den önskade nivå för att börja titrera. Med hjälp av denna metodik är det möjligt att utföra en noggrann och välreglerad titrering som används för bestämningen av sulfathalten. Sulfathalten bestäms enligt följande formel där C och V_{eq} är kocentrationen och volumen på NaOH, M_S är totala mängden på suspensionen och D_m är koncentrationen (torrhalt) på suspensionen.

$$Sulfathalt(\mu mol/g) = \frac{C * V_{eq}}{M_S * D_m}$$

3.5 Kontaktvinkel mätning

Kontaktvinkelmätningar utfördes på CNC-modifieringar med AKD. Varje film klipptes till en bredd och längd på ungefär 1-2cm. Mätningarna genomfördes med en optisk goniometer (306). Avjoniserat vatten användes som vätska under mätningarna. En droppe applicerades på varje film och spelades in i cirka 3 sekunder med en kamera ansluten till instrumentet. Kontaktvinkeln mättes samtidigt som kameran spelade in den vilande droppen.

3.6 Fourier transform infrared (FTIR)

CNC-modifierade filmer analyserades med en FTIR-spektrometer -Bruker Hyperion3000/Vertex70v. Analysen utfördes genom att genomföra 32 skanningar i intervallet 4000–400 cm^{-1}.

3.7 Tillverka CNC-filmer

För att tillverka CNC-filmer utgick processen från att 30 ml av en 0,5 viktprocentig CNC-suspension (30 µmol) mättes upp och tillsattes till en plastbehållare. Suspensionen skakades noggrant före användning för att säkerställa homogenitet. Därefter tillsattes 300 µl av 100 µmol/ml TEOA, 300 µl av 100 µmol/ml BTCA, 300 µl av 50 µmol/ml EGDE, och slutligen 600 µl av 100 µmol/ml SHP i suspensionen. Blandningen sonikerades sedan under 30 sekunder. Lösningen hälldes över i en petriskål för att torkas, vilket ungefär tog 2–3 dagar för att uppnå fullständig torkning. Efter bildandet av filmen, undergick filmerna en ytterligare torkningsprocess i ugnen inställd på 140 °C under 30 minuter.

3.8 Ytmodifiering

3.8.1 Ytmodifiering i suspension

Ytmodifieringen av CNC med AKD utfördes både i suspension och direkt på CNC-filmer. AKD-PC står för AKD tillverkat med propionylklorid och AKD-BC står för AKD tillverkat med butyrylklorid. Från Försök 1–5 har 3,8 vikt% CNC-lösning använts med sulfathalten 250 µmol/g. För modifiering i suspension tillsattes 10 g av en 3,8 vikt% CNC till provrör A och B. I provrör A tillsattes 42,56 mg av 380 µmol AKD-PC och i provrör B tillsattes 53,2 mg av 380 µmol AKD-BC. Båda suspensionerna värmdes upp till 70 °C i 4 timmar. I försök 2 tillsattes samma mängder av 3,8 vikt% CNC i provrör A och B, men både AKD-PC och AKD-BC:s mängder och koncentrationer fyrdubblades till 760 µmol. För AKD-PC tillsattes 170,24 mg i provrör A och för AKD-BC, 212,8 mg i provrör B. Båda reaktionerna värmdes upp till 30 °C i 1 timme. Efter bildandet av en film torkades denna i ugn vid 60 °C i 24 timmar.

I försök 3 tillsattes Samma mängder av 3,8vikt%CNC och AKD-lösningar som i föregående försök. Men rektionerna värmdes upp till 50 °C i 1 timme, varefter de bildade filmerna torkades i ugn vid 60 °C i 24 timmar. I försök 4 späddes 2g av 3,8 vikt% CNC-lösning med med avjoniserat vatten upp till 8 g. Samma mängder AKD som i försök 3 användes, och reaktionen värmdes upp till 70 °C i 1 timme följt av torkning i ugn vid samma temperatur och tid. I försök 5 genomfördes experimentet under samma förhållanden som i försök 4, men ingen uppvärmning utfördes. Istället lämnades båda reaktionerna i rumstemperatur i 4 timmar och sedan torkades i ugnen vid samma temperatur och tid som tidigare. I försök 6 användes ett överskott motsvarande 40 gånger den beräknade mängden för båda AKD-lösningarna. I varje provrör, A och B, tillsattes 10 g av en 1,34 vikt% CNC-lösning med sulfathalt 245,2206 µmol/g. I provrör A tillsattes 147,37 mg av AKD-PC och i provrör B tillsattes 184,20 mg av AKD-BC.

Försök	AKD-variant	Mängd(mg)	Temperatur (°C)	Tid (h)
1	AKD-PC	42,56	70	4
1	AKD-BC	53,2	70	4
2	AKD-PC	170,24	30	1
2	AKD-BC	212,8	30	1
3	AKD-PC	170,24	50	1
3	AKD-BC	212,8	50	1

4	AKD-PC	170,24	70	1
4	AKD-BC	212,8	70	1
5	AKD-PC	170,24	RT ≈20	4
5	AKD-BC	212,8	RT ≈20	4
6	AKD-PC	147,37	70	4
6	AKD-BC	184,20	70	4

Tabell 1. Presenterar de specifika mängderna och under vilka modifieringen utfördes med AKD-PC och AKD-BC, inklusive de temperaturer och tider som tillämpades i varje försök.

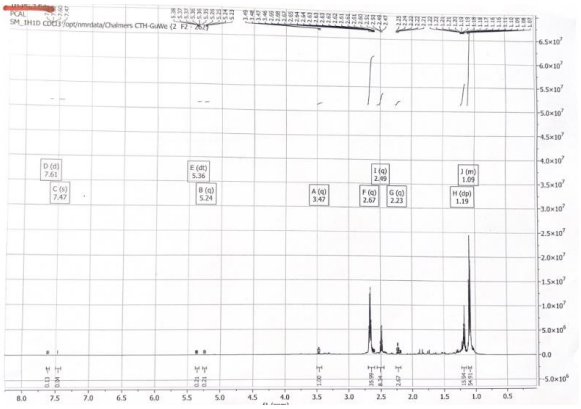
3.8.2 Ytmodifiering direkt på CNC-filmer

En direkt ytmodifiering av CNC-filmer utfördes genom att doppa filmerna i AKD-lösningar med varierande koncentrationer, dopptider och ugnstorkning vid olika temperaturer och tid. Eftersom sulfathalten i CNC-filmerna som modifierades inte var känd, testades olika koncentrationer av AKD-föreningar för att hitta de mest effektiva förhållandena. I den första modifieringen klipptes en kvartsdel av en CNC-film som var cirka 2 cm i bredd och längd, och i försök 2 till 6 klipptes en större del av CNC-filmen som var 4 cm i bredd och längd. Under det första försöket doppades en CNC-film i bägare A med en lösning av 1520 µmol AKD-PC och den andra CNC-filmen doppades i AKD-BC lösning med samma koncentration i bägare B. Filmerna doppades i lösningarna i 30 minuter varefter de torkades i ugnen inställd på 70°C i 24 timmar. I försök 2–5 användes lägre koncentrationer, med 380 µmol AKD-PC-lösning i bägare A och samma koncentration av AKD-BC i bägare B. I det andra försöket doppades filmerna i 10 minuter och torkades sedan i 20 minuter vid 80°C. I det tredje försöket förkortades dopptiden till 5 minuter, och filmerna torkades sedan i ugnen på 70°C under samma tidsram. I det fjärde försöket minskades dopptiden ytterligare till 4 minuter med oförändrade torkningsförhållanden. Under det femte försöket reducerades dopptiden ytterligare till 3 minuter, och filmerna torkades i 20 minuter på 50°C. I det sjätte försöket fördubblades koncentrationen av båda AKD-lösningarna till 760 µmol. CNC-filmerna doppades i bägare A och B i 2 minuter, och torkningstiden sänktes till 10 minuter vid 60°C.

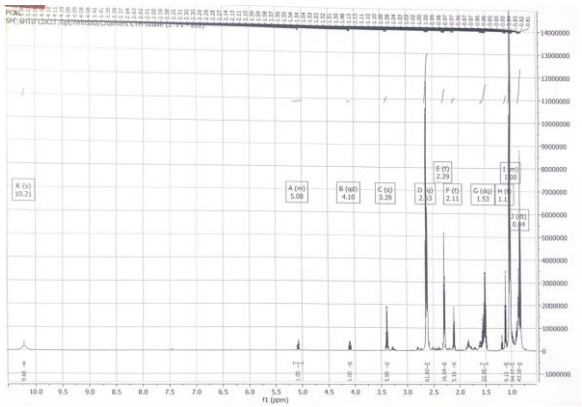
4.Resultat

4.1 NMR

4.1.1 AKD metod 1



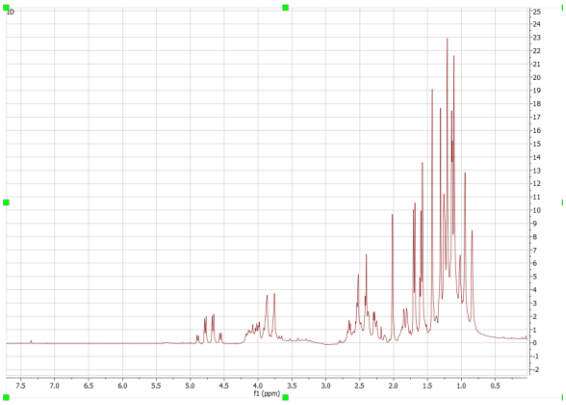
a) AKD tillverkat med propionylklorid



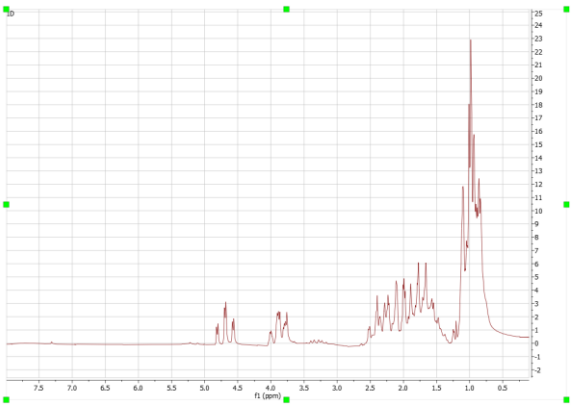
b) AKD tillverkat med butyrylklorid

För NMR-resultatet som visas i (a) representerar AKD tillverkat med propionylklorid enligt metod 1. Detta spektrum visar inga tydliga signaler vid 4 ppm, vilket indikerar att AKD inte är helt ren. Det bör också synas starkare signaler i området 4–5 ppm. De kemiska skiftena i området 1.0–1.5 ppm och 2.4–2.5 ppm indikerar en möjlig närvaro biprodukter från reaktionen och trietylamin där metylgrupper (CH_3) är bundna till kväveatomen. För NMR-resultatet för AKD tillverkat med butyrylklorid enligt metod 1, ger spektrumet mindre signaler vid cirka 4.1 ppm och 5.0 ppm, vilket indikerar en bättre renhet än i (a). Men AKD är fortfarande oren och närvaron av trietylamin och andra föroreningar syns tydligt i området 1.0–1.5 ppm och 2.4–3.0 ppm.

4.1.2 AKD metod 2



a) AKD tillverkat med propionylklorid

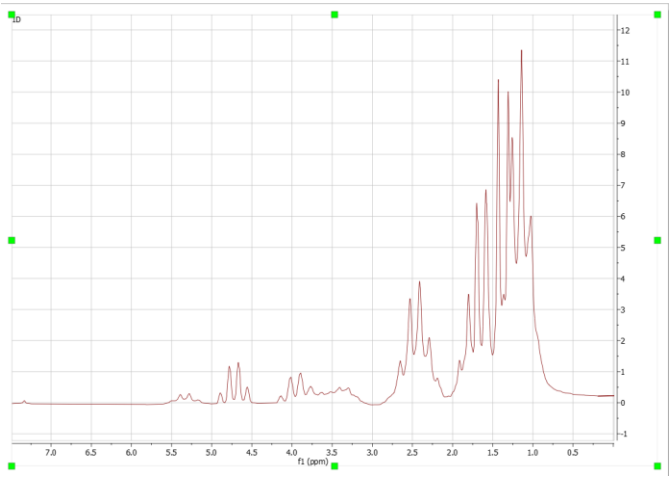


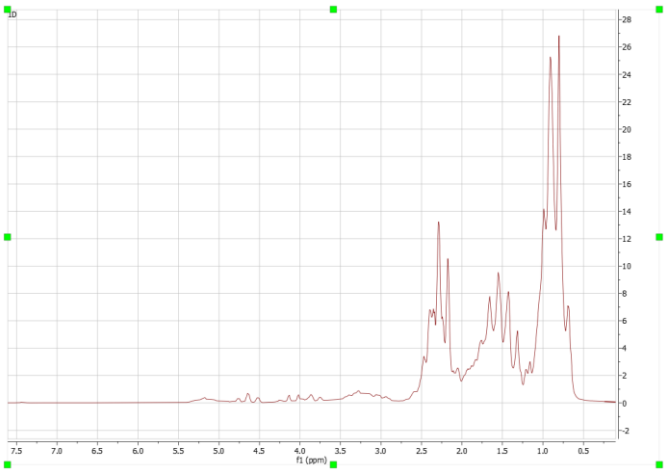
b) AKD tillverkat med butyrylklorid

För AKD tillverkat enligt metod 2 visas NMR-resultatet i både (a) och (b). I (a) visar spektrumet en serie toppar som är klustrade och överlappande i området från 0.5 ppm till 4.0 ppm. Mindre

signaler visas i området 4.0 ppm till 5.0 ppm, men metod 2 ger bättre signaler än metod 1. Trots detta är AKD inte helt ren, och närvaron av föroreningar, trietylamin och rester av iso-butylacetat är också möjlig. Liknande som i (a) innehåller AKD tillverkat med butyrylklorid enligt metod 2 också överlappande signaler. Dock är signalerna bättre definierade än i (a). Spektrumet har en bättre upplösning av topparna, vilket indikerar en måttlig renhet av AKD och färre föroreningar. Även om topparna är bättre definierade, behövs det fortfarande ytterligare rening för att uppnå en renare AKD.

4.1.3 AKD metod 3





a) AKD tillverkat med propionylklorid **b) AKD tillverkat med butyrylklorid**

I (a) och (b) visas NMR-resultatet för AKD tillverkat enligt metod 3. I jämförelse med spektrumet från metod 2 är topparna i (a) spridda över nästan samma område som i (a) i metod 2. Flera överlappande signaler finns närvarande, vilket är ett bevis på föroreningar. Men i jämförelse med metod 1 närmar sig dessa spektrum det rena AKD-spektrumet mer. Spektrumet som visas i (b) är bättre än i (a). Det visar väldefinierade toppar, vilket indikerar en måttlig renhet och färre föroreningar. För en högre renhet borde topparna ha mindre överlappnde signaler och högre toppar vid området 4–5 ppm.

4.2 Torrhalt

Medelvärde av tre vägningar på petriskål innan torkning (g)	Tillsatt massa (g)	Massa efter torkning (g)	Torrhalt (%)	Torrhalt (%) medelvärde
18,65436667	10,0285	18,7887	1,339516	1,341387
15,23223333	10,0031	15,3665	1,342251	
18,13386667	10,0144	18,2683	1,3424	

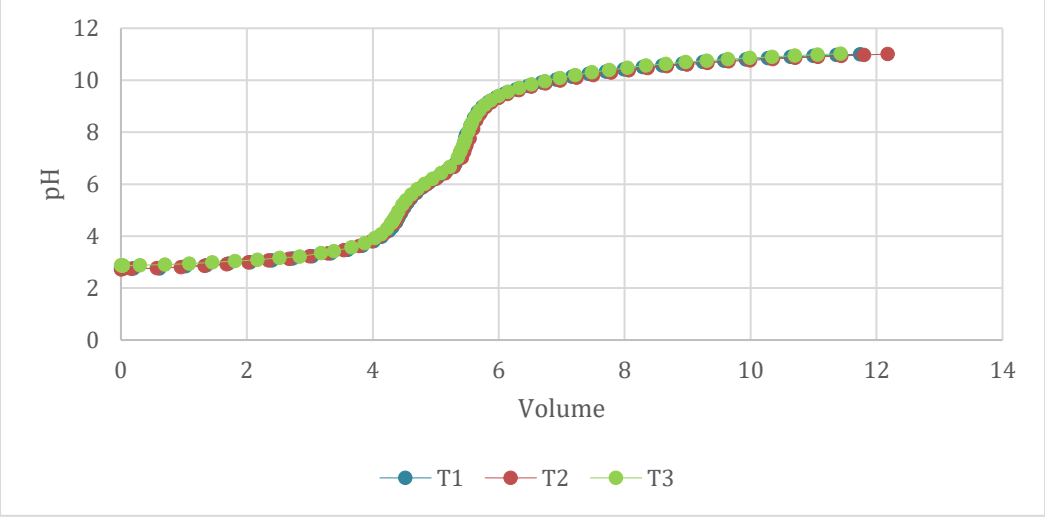
Tabell 2. Torrhaltsmätningar och torrhalt i procent.

4.3 Sulfathalt

Data	
NaOH(M)	0,01
Massa(g)	15
D_m	0,001341
Titrering 1 [T1]	
Sulfathalt(µmol/g)	221,1371
Sulfathalt(µmol/g)	271,408
Titrering 2 [T2]	
Sulfathalt(µmol/g)	218,4782
Sulfathalt(µmol/g)	271,4328
Titrering 3 [T3]	
Sulfathalt(µmol/g)	216,9375
Sulfathalt(µmol/g)	271,9298

Tabell 3. Sulfathalt mätningar

Ett medelvärde beräknades för den första ekvivalenspunkten och blev 218,851 µmol/g och för den andra ekvivalenspunkten blev medelvärdet 271,5902 µmol/g. Den slutliga sulfathalten i CNC-suspensionen blev 245,2206 µmol/g.



Figur 6. Resultatet från titreringen för sulfathalt bestämning i CNC-suspesion

4.4 Ytmodifiering av CNC med AKD

4.4.1 CNC-suspension

Bild 1 och 2 visar de ytmodifierade CNC-suspensionen med AKD-föreningar under givna förhållanden. Den bildade filmen hade torkat utan att fastna på petriskålen.

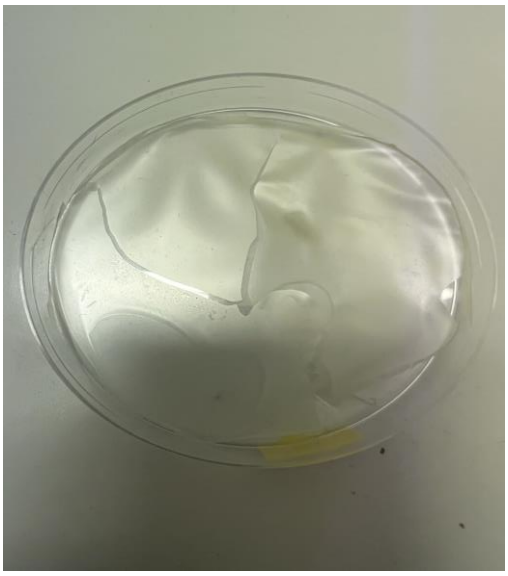
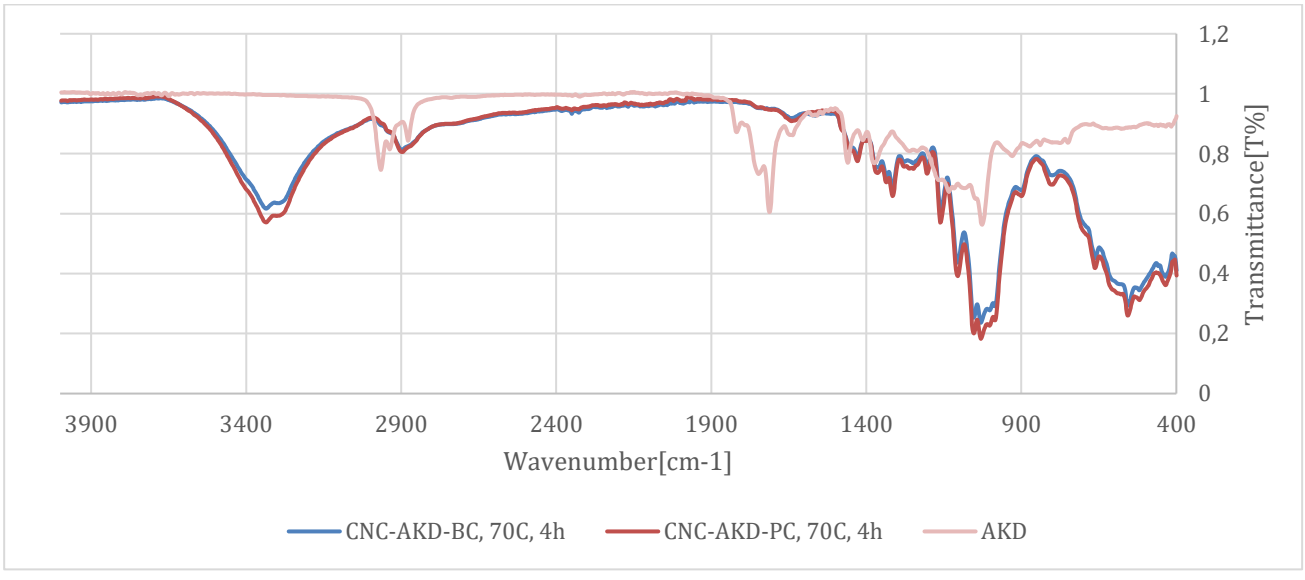


Bild 1. Visar ytmodifierade CNC-AKD-PC vid 70°C i 4 timmar.



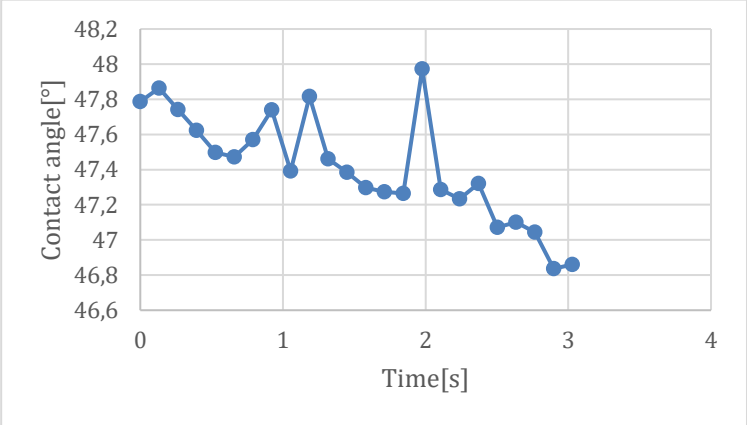
Bild 2. Visar ytmodifierade CNC-AKD-BC vid vid 70°C i 4 timmar.

FTIR-plottens resultat visar spektra för AKD-föreningar före och efter modifiering med CNC-suspension i Figur 7. AKD-föreningen visar signaler vid ca 1710 cm^{-1} -1818 cm^{-1} därmed inga signaler vid 1830 cm^{-1}-1850 cm^{-1}. Vid 1716 cm^{-1} -1747 cm^{-1}svagare signaler indikerar bildandet av ß-keto ester.



Figur 7.FTIR mätning på AKD föreningen och modifierade CNC-suspension med AKD-föreningar på 70°C i 4h.

I Figur 8 och Bild 3 presenteras både mätningen för kontaktvinkeln och den vilande droppen av modifierade CNC-suspension med AKD-PC vid 70 °C under 4 timmar. Kontaktvinkeln minskades från 48° till cirka 46 ° under tidserioden 3 sekunder. Denna tyder på att ytan av CNC-AKD-PC är relativt hydrofil och behåller inte en hög kontktvinkel.



Figur 8. Kontaktvinkel för CNC-AKD-PC, 70°C 4h

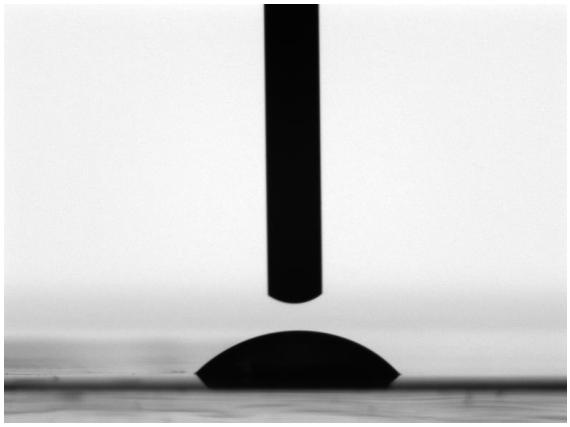
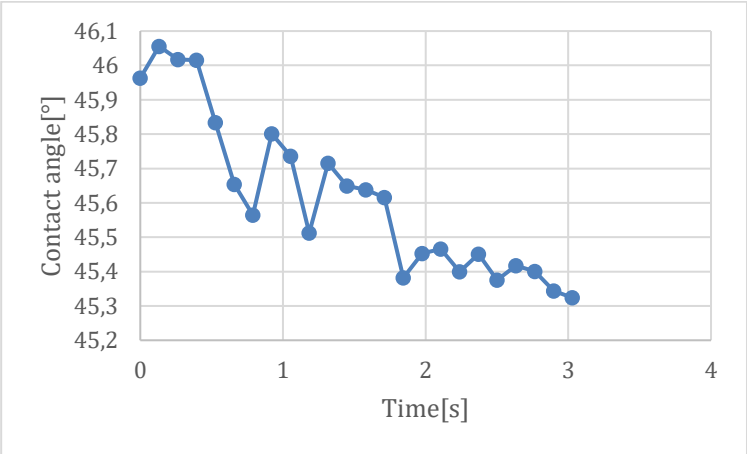


Bild 3. Vilande droppen på CNC-AKD-PC, 70°C 4h

I Figur 9 och Bild 4 presenteras både mätningen för kontaktvinkeln och den vilande droppen av modifierade cnc-suspension med AKD-BC vid 70 °C under 4 timmar. I jämförelse med figur 8 så har denna modifiering ännu lägre kontaktvinkel. Detta indikerar också hydrofilicitet av modifierade CNC med AKD-BC. Kontaktvinkeln minskade från 46° till cirka 45,3° under tidserioden 3 sekunder.



Figur 9. Kontaktvinkel för CNC-AKD-BC, 70°C 4h

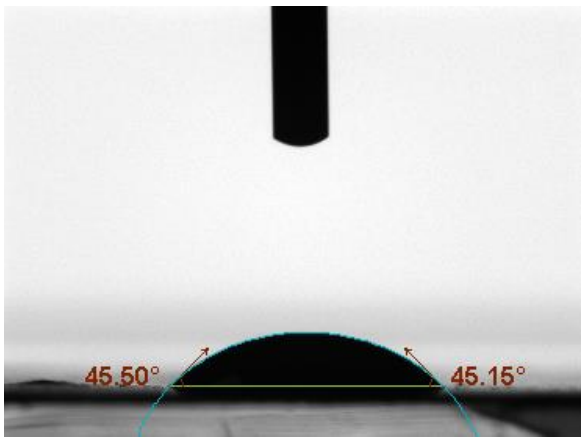
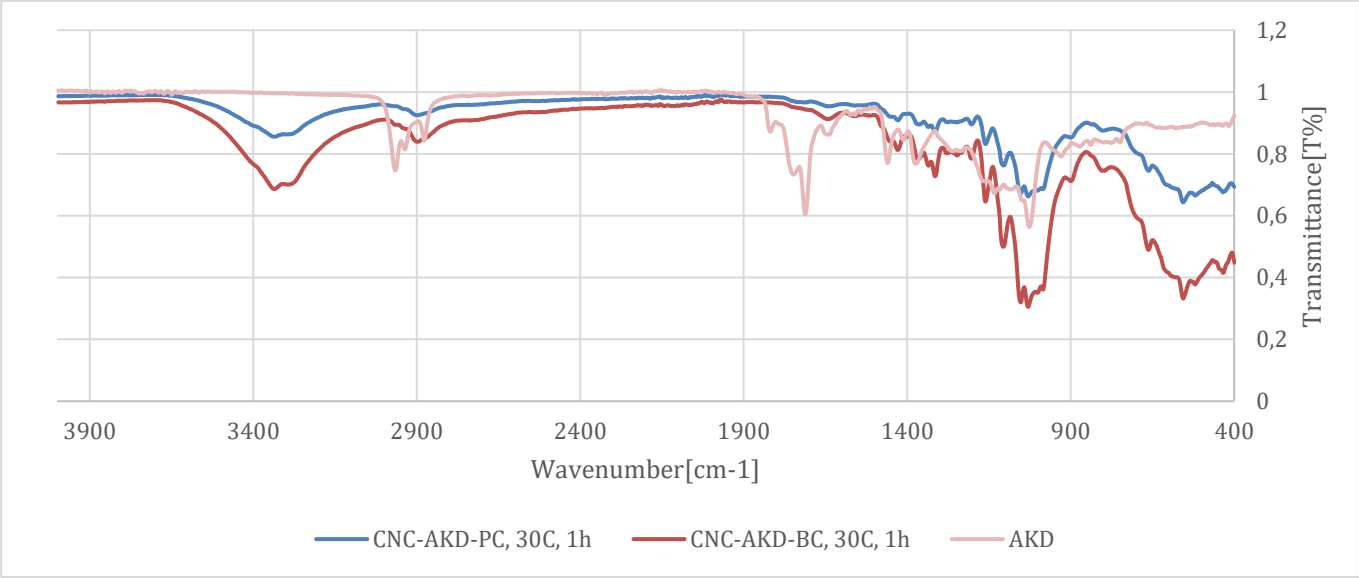


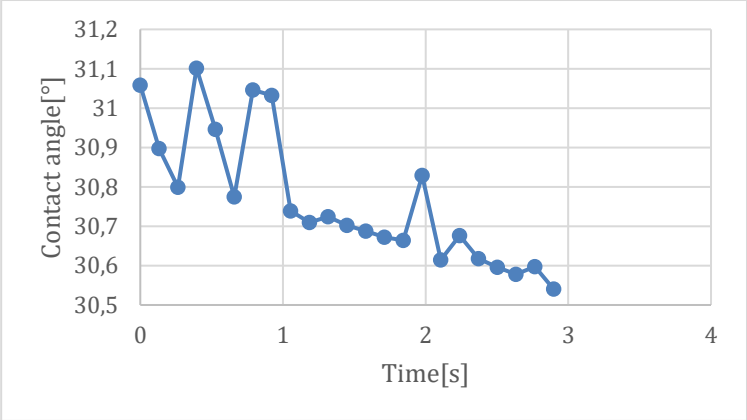
Bild 4. Vilande droppen på CNC-AKD-BC, 70°C 4h

I Figur 10 presenteras FTIR-plotten för modifierade AKD-föreningar med butyryklorid och propionylklorid. Här visas också AKD-förening spektra för och efter modifiering. För CNC-AKD-PC är det svaga signaler för bildandet av ß-keto ester vid 1730 cm^{-1} och CNC-AKD-BC vid 1728 cm^{-1}



Figur 10. FTIR mätning på AKD föreningen och modifierade CNC-suspension med AKD-föreningar på 30°C i 1h.

I Figur 11 och bild 5 gav kontakvinkel mätning ännu lägre resultat som minskades från cirka 31° till 30,55 °. Denna modifierng under givna förhållande nedan indikerar en hög hydrofilicitet.



Figur 11. Kontaktvinkel för CNC-AKD-BC, 30°C 1h

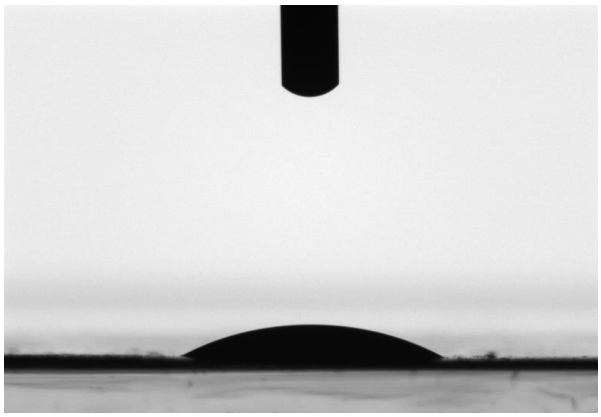
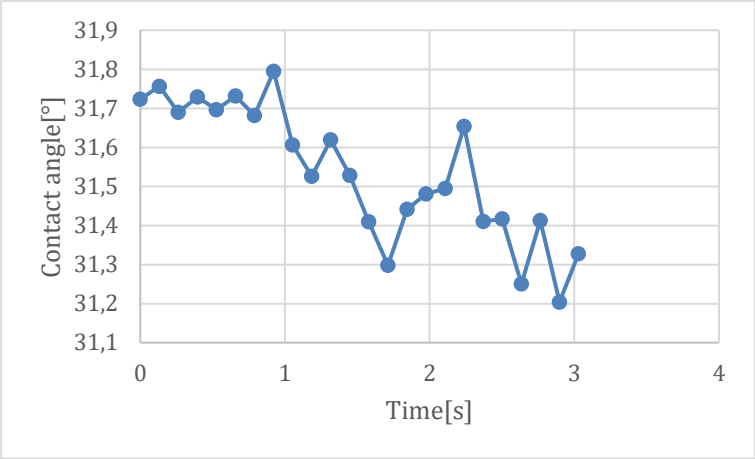


Bild 5. Vilande droppen på CNC-AKD-BC, 30°C 1h

I Figur 12 och bild 6 redovisas resultatet för kontaktvinkeln av CNC-AKD-PC under givna förhållanden. På liknande sätt som i Figur 11 minskades kontaktvinkeln från 31,8° till 31,3° och gav liknande resultat av CNC modifieringen med AKD-PC under samma förhållanden.



Figur 12. Kontaktvinkel för CNC-AKD-PC, 30°C 1h

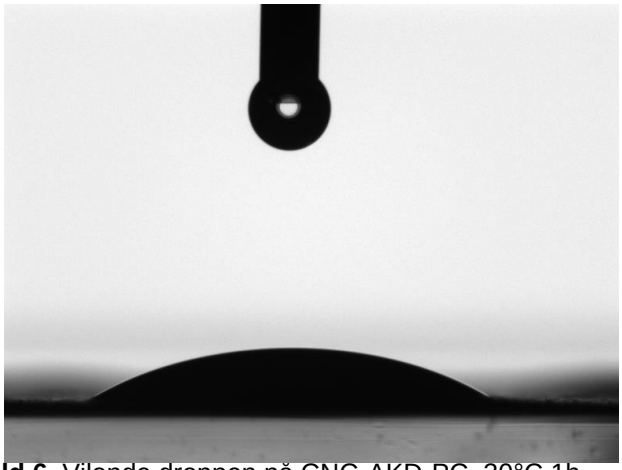


Bild 6. Vilande droppen på CNC-AKD-PC, 30°C 1h

På bild 7 och 8 finns markerat med blåa cirklar AKD-föreningar som verkade ej har reagerat med CNC-suspensioner. I detta försök testades fyrdubblade mängden av både AKD-föreningarna. I jämförelse med första försöket som finns presenterade på bild 1 och 2, hade filmerna inte fastnat på petriskålen och AKD-mängden var en fjärdedel av mängden som användes i detta försök.

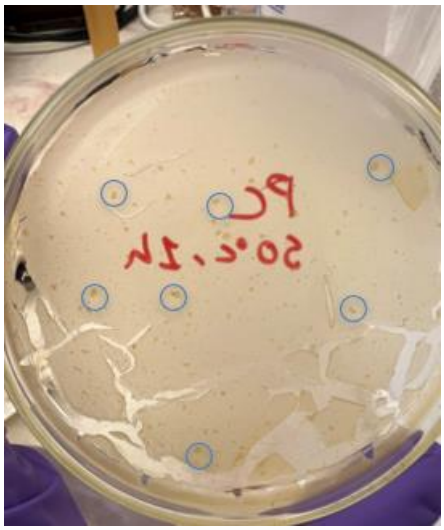


Bild 7. Visar ytmodifierade CNC-AKD-PC 50°C i 1 timme.

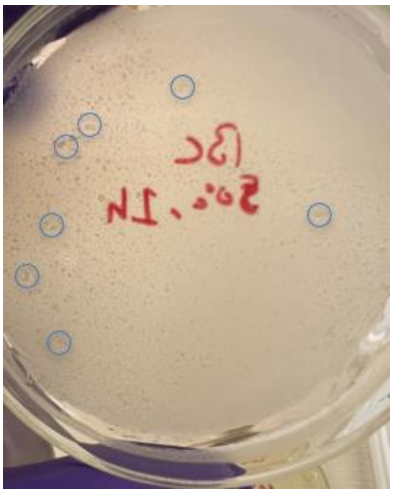
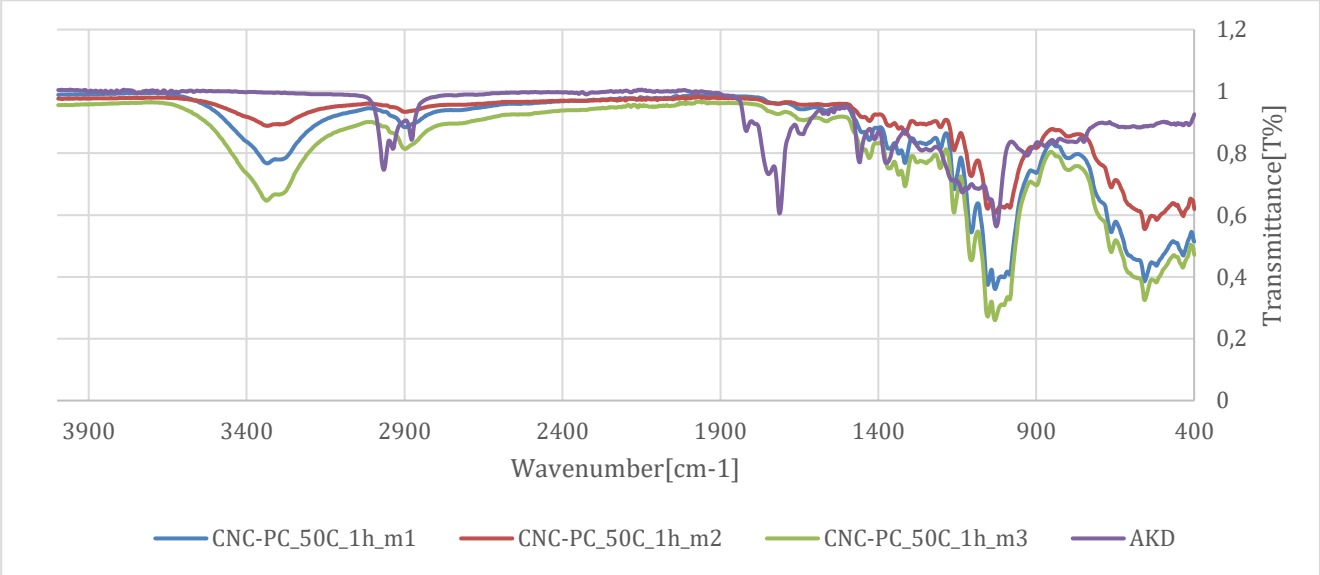


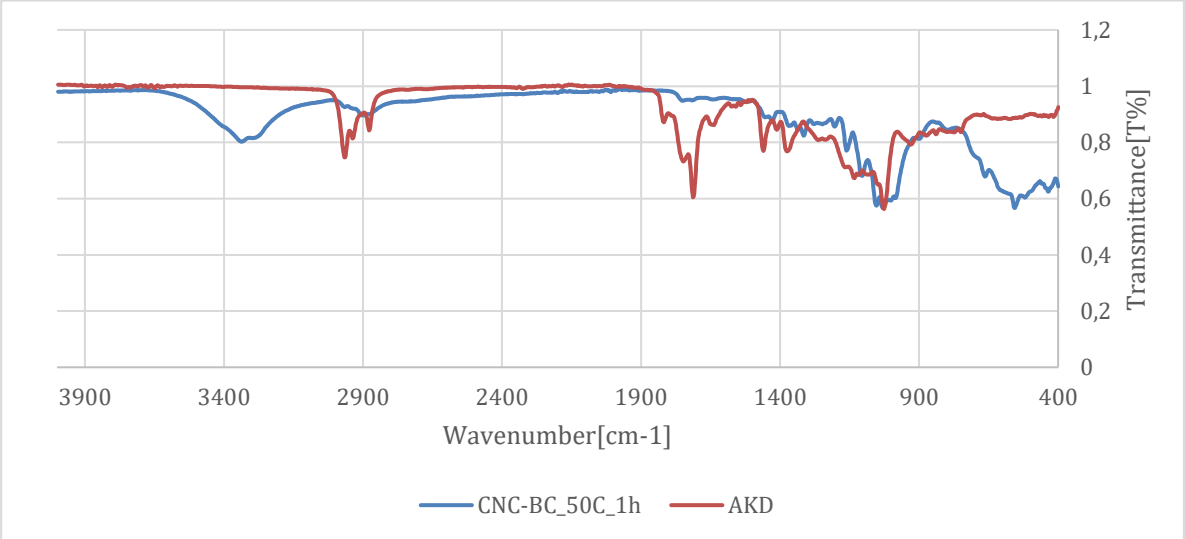
Bild 8. Visar ytmodifierade CNC-AKD-BC vid vid 50°C i 1 timme.

I Figur 13 presenteras FTIR-plotten för modifierade AKD-föreningen med propionylklorid. Eftersom AKD-föreningwn hade inte reagerat helt med CNC-suspesionen som visas i bild 7, utfördes en FTIR mätning på 3 olika ställen på AKD-PC. Här visas också AKD-förening spektra för och efter modifiering. För CNC-AKD-PC visar den tredje mätningen en bättre signal jämfört med första och andra mätningen. En svag signal för bildandet av ß-keto-ester visas vid cirka 1728 cm^{-1} och 1751 cm^{-1}.



Figur 13. FTIR-mätning på AKD-föreningen och modifierade CNC-suspensioner med AKD-föreningar vid 50°C i 1 h. Mätningen utfördes på tre olika ställen på modifierade CNC och refereras i plotten som m1, m2 och m3.

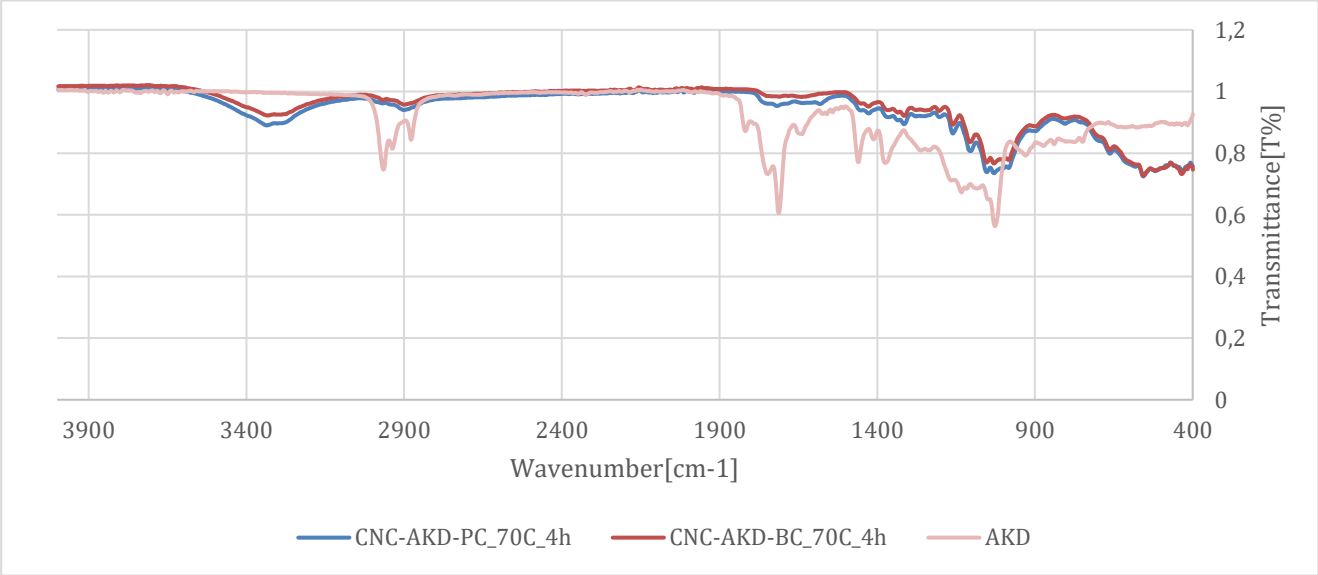
Flera mätningar på olika ställen kunde inte genomföras för CNC modifierad med AKD-BC eftersom filmen hade fastnat och endast en liten del av filmen kunde tas. Resultatet för FTIR-mätningen visas i Figur 14. Signalen för bildandet av β-keto-ester visas vid både 1720 cm^{-1} och 1750 cm^{-1}. I figuren jämfördes också signalen för AKD-föreningen före och efter modifieringen.



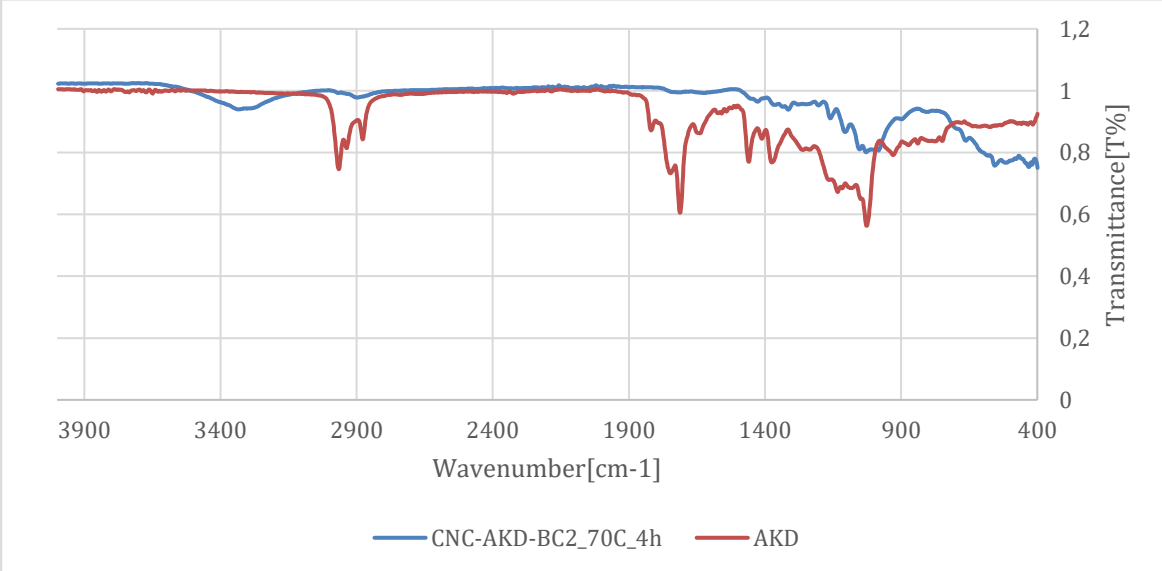
Figur 14. FTIR-mätning på AKD-föreningen och modifierade CNC-suspensioner med AKD-föreningar vid 50°C i 1 h.

Efter att filmerna hade fastnat på petriskålarna i ovanstående försök, hade filmerna fastnat helt på petriskålen i försök 4. I försök 4 undersöktes ytmodifieringen av CNC med AKD-föreningar vid 70°C i 1 timme med liknande mängd AKD-föreningar som i försök 3. Detta försök kunde ej analyseras med FTIR och kontaktvinkeln kunde inte mätas eftersom filmerna hade fastnat helt. I försök 5 ytmodifierades CNC med AKD-föreningar i rumstemperatur i 4 timmar. I detta försök fastnade också filmerna på petriskålarna och filmerna kunde ej analyseras med FTIR samt kontaktvinkeln kunde inte mätas.

I Figur 15 och 16 visas mätningen på försök 6, där modifieringen genomfördes med 1,34 vikt% CNC-suspension med AKD-föreningar som tillverkades enligt metod 2. Svaga signaler för bildandet av β-keto-ester visas vid 1728 cm^{-1} för AKD-BC och 1733 cm^{-1} för AKD-PC. I figur 16 utfördes en till mätning för AKD-BC och gav nästan inga tydliga signaler för β-keto-ester.

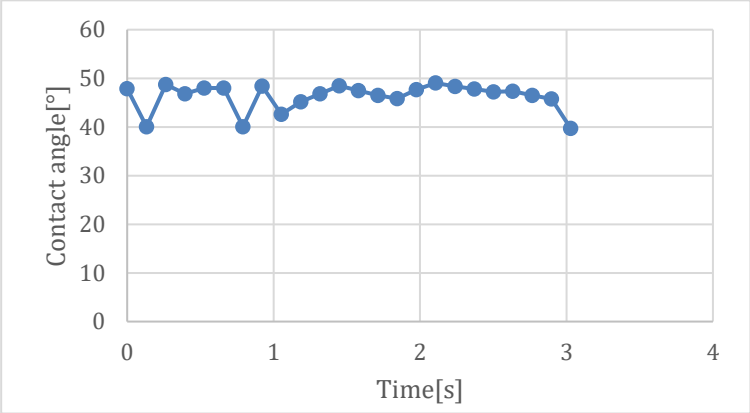


Figur 15. FTIR-mätning på AKD-föreningen och modifierade CNC-suspensioner med AKD-föreningar vid 70°C i 4 h. I denna användes AKD som tillverkades enligt metod 2.



Figur 16. FTIR-mätning på AKD-föreningen och modifierade CNC-suspensioner med AKD-föreningar vid 70°C i 4 h. I denna användes AKD som tillverkades enligt metod 2.

I Bild 9 visas den vilande droppen på ytmodifierade CNC med AKD-BC under givna förhållanden. Grafen i Figur 17 illustrerar hur kontaktvinkeln förändras över 3 sekunder. Kontakvinkeln i början var 50° och minskades till cirka 40°. Detta tyder på att ytan är fortfarande hydrofil och det visas inga förbättringar av hydrofobicitet.

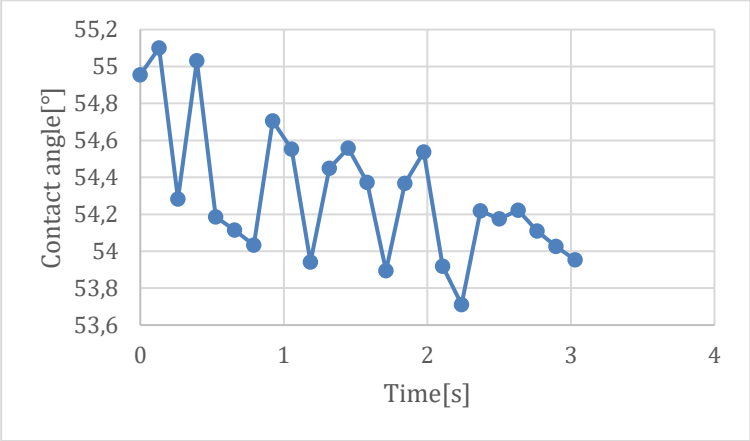


Figur 17. Kontaktvinkel för CNC-AKD-BC, 70°C 4h. AKD-metod2



Bild 9. Vilande droppen på CNC- AKD-BC,70°C 4h. AKD-metod2

På Bild 10 visas den vilande droppen på ytmodifierade CNC med AKD-PC. Grafen i Figur 18 visar nästan en liknande nedgång av kontaktvinkeln som i Figur 17. Kontaktvikeln minskades från 55,1 ° till 53,8 ° under 3 sekunder. Denna mätning indikerar att ytan är fortfarande hydrofil likt som AKD-BC.



Figur 18. Kontaktvinkel för CNC-AKD-PC 70°C 4h. AKD-metod2

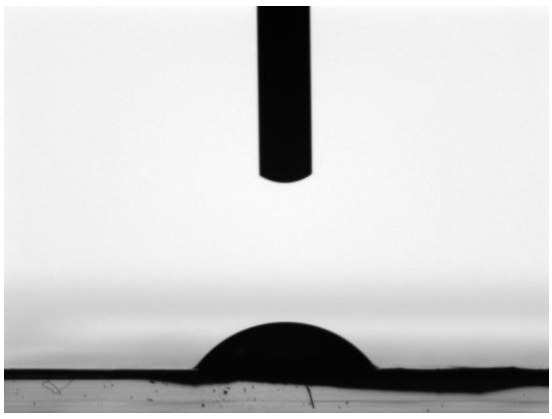
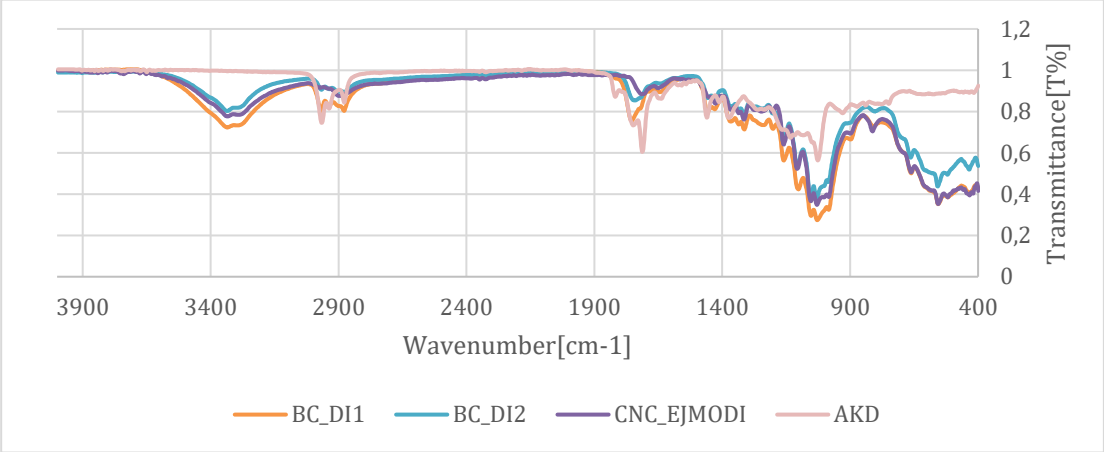


Bild 10. Vilande droppen på CNC-AKD-PC, 70°C 4h. AKD-metod2

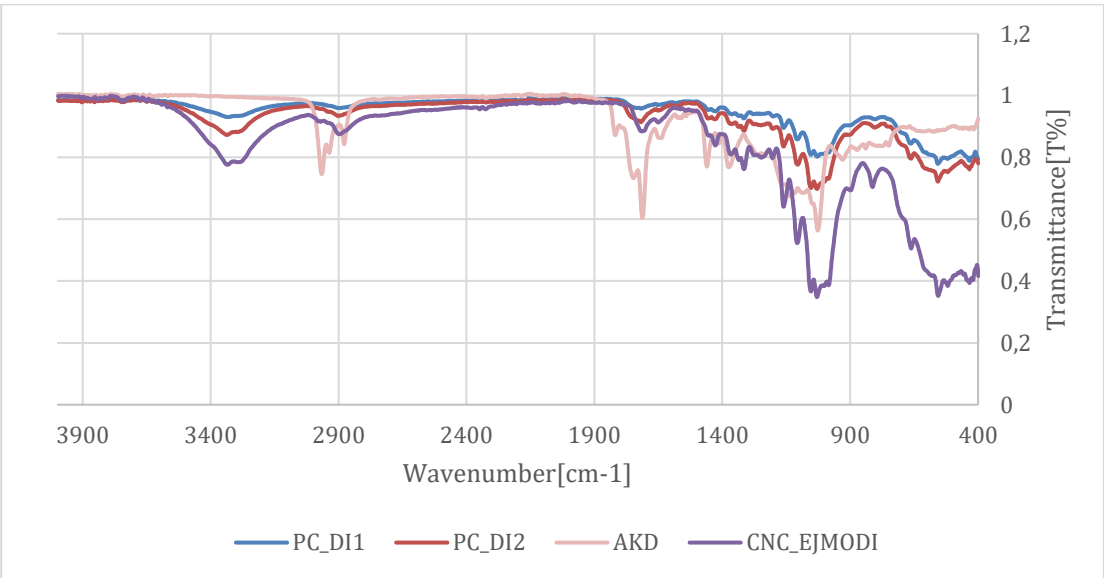
4.4.2 Direkt på CNC-filmer

I Figur 19 presenteras FTIR spektra för AKD-föreningen, ej-modifierade CNC-filmer och modiefierade CNC-filmer med AKD-BC föreningen. Mätningen utfördes på två olika ställen av modifierade CNC-filmen. Vid cirka 1737–1755 cm^{-1} indikerar bildandet av ß-keto ester.



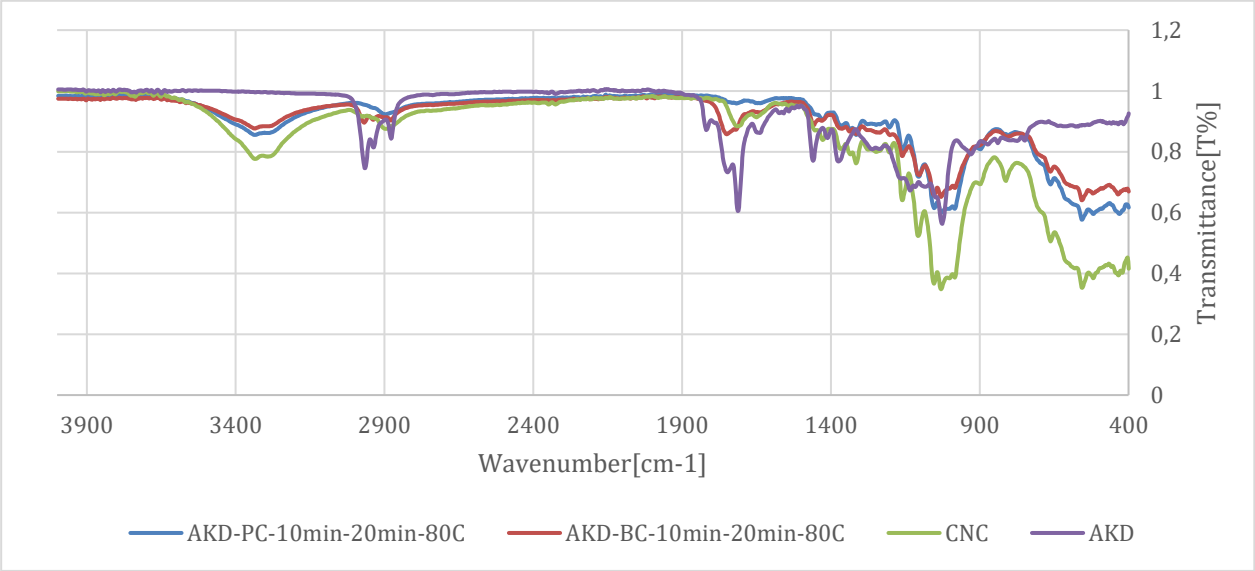
Figur 19. FTIR-mätning på AKD-föreningen, ej-modifierat CNC-film och modifierade CNC-film med 1520 µmol AKD-BC utfördes på två ställen i modifierade CNC-filmen. Dopptid: 30 minuter och torktid: 24 timmar på 70°C.

I Figur 20 presenteras FTIR spektra för AKD-föreningen, ej-modifierade CNC-filmer och modiefierade CNC-filmer med AKD-PC föreningen. Mätningen utfördes på två olika ställen av modifierade CNC-filmen. Vid cirka 1716-1753cm^{-1} indikerar bildandet av ß-keto ester.



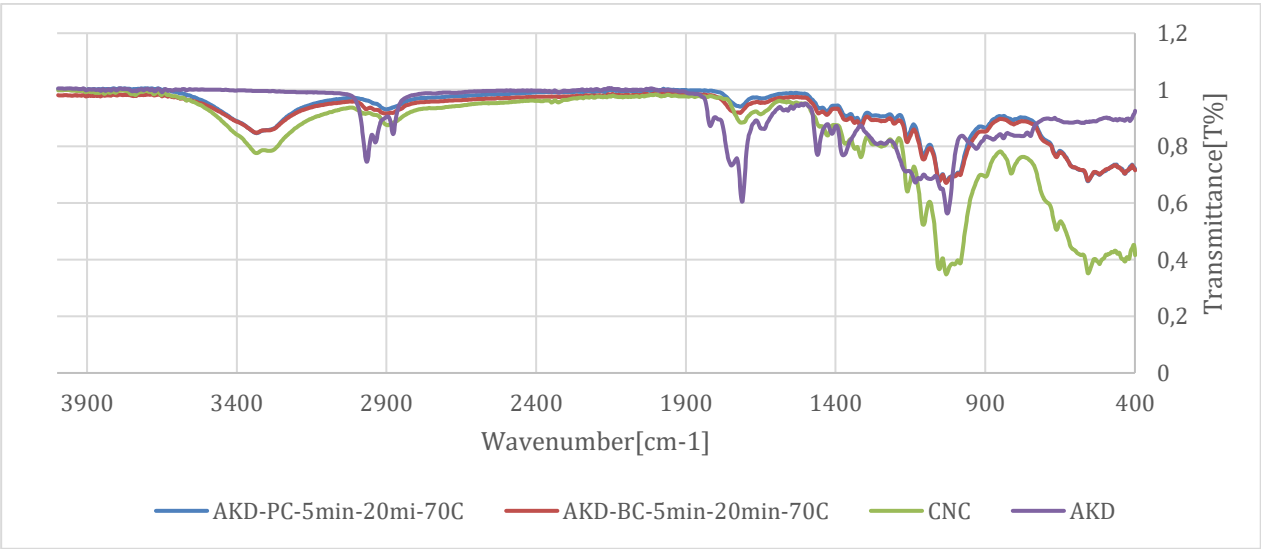
Figur 20. FTIR-mätning på AKD-föreningen, ej-modifierat CNC-film och modifierade CNC-film med 1520 µmol AKD-PC utfördes på två ställen i modifierade CNC-filmen. Dopptid: 30 minuter och torktid: 24 timmar på 70°C.

I Figur 21 nedan visas FTIR-mätning enligt givna förhållanden. För CNC-film modifierade med AKD-PC visas svaga signaler för bildandet av ß-keto-ester vid cirka 1745–1751 cm^{-1}. För AKD-BC visas bättre signaler för ß-keto-ester vid 1716–1722 cm^{-1}.



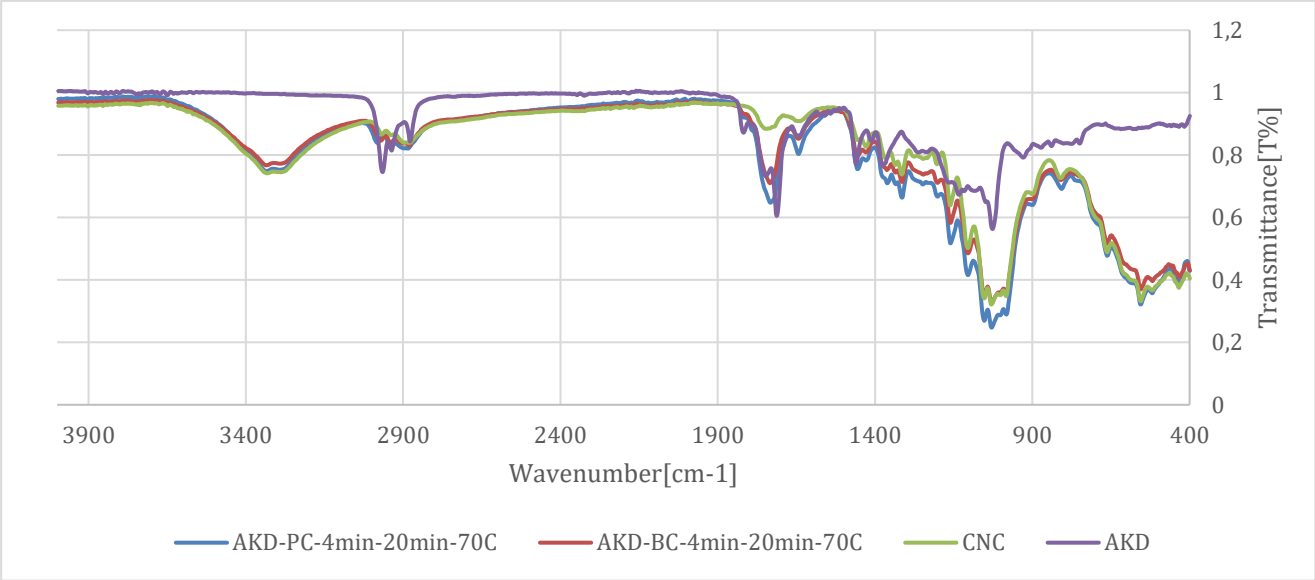
Figur 21. FTIR-mätning på AKD-föreningen, ej-modifierat CNC-film och modifierade CNC-film med 380 µmol AKD-PC och AKD-BC. Dopptid: 10 minuter och torktid: 20 minuter på 80°C.

I Figur 22 nedan visas FTIR-mätning enligt givna förhållanden. För CNC-film modifierade med AKD-PC är det också svaga signaler för bildandet av ß-keto-ester vid cirka 1735 cm-1 och för AKD-BC vid 1718–1726 cm^{-1}.



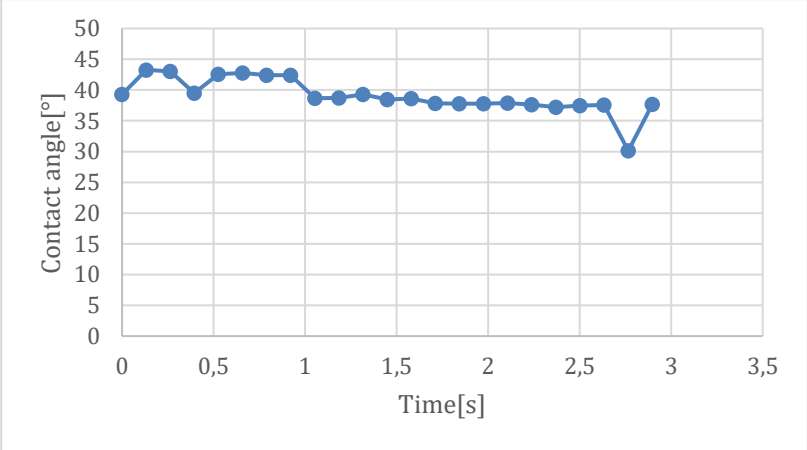
Figur 22. FTIR-mätning på AKD-föreningen, ej-modifierat CNC-film och modifierade CNC-film med 380 µmol AKD-PC och AKD-BC med dopptid: 5 minuter och torktid: 20 minuer på 70°C.

Nedanstående mätning i Figur 23 visar högre signaler för ß-ketoester i jämförelse med Figur 22. För AKD-PC visas starka signaler vid 1716–1747 cm^{-1}, medan för AKD-BC visas starka signaler vid 1722–1745 cm^{-1}. AKD-PC-4min-20min-70C och AKD-BC-4min-20min-70C visar överlag ganska liknande spektrala egenskaper med starka signaler, vilket bekräftar närvaron av β-ketoester i båda modifierade filmerna. Detta tyder på att denna modifiering har varit framgångsrik.



Figur 23. FTIR-mätning på AKD-föreningen, ej-modifierat CNC-film och modifierade CNC-film med 380 µmol AKD-PC och AKD-BC med dopptid: 4 minuter och torktid: 20 minuer på 70°C.

Grafen i Figur 24 visar hur kontaktvinkeln minskar från cirka 44° till 37° under 3 sekunder, och på Bild 11 visas den vilande droppen på en ytmodifierad CNC-film med AKD-BC enligt de givna förhållandena. I jämförelse med Figur 33 sker det en ganska stor förändring av kontaktvinkeln före och efter modifieringen. I Figur 33 var kontaktvinkeln på en ej-modifierad CNC-film 18 °, och efter modifieringen blev den högst 44°. Trots ökningen är den fortfarande hydrofil.



Figur 24. Ytmodifierat CNC-film med 380µmol AKD-BC, dopptid: 4min, torktid: 20min i 70°C

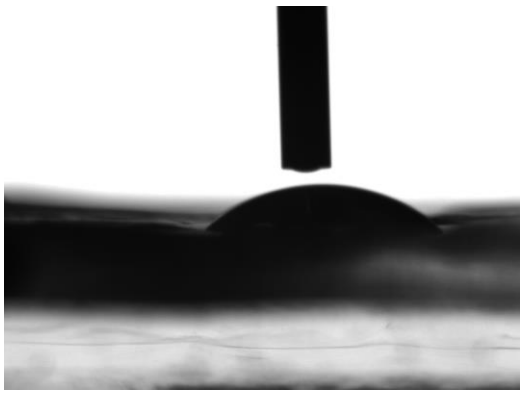
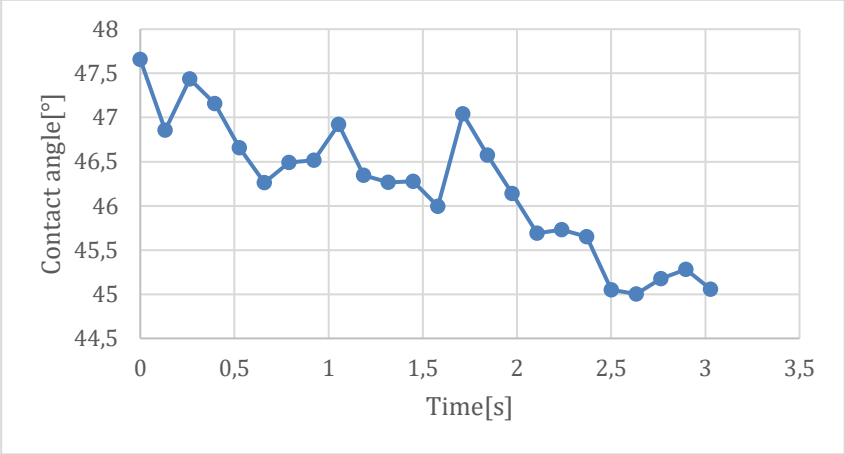


Bild 11. Vilande droppen ytmodifierat CNC-film med 380µmol AKD-BC dopptid: 4min, torktid: 20min i 70°C

På liknande sätt som i Figur 24, minskar kontaktvinkeln på denna modifiering som visas i Figur 25 från 47,6 ° till 45° under 3 sekunder. Detta tyder på att ytmodifierade CNC-filmen får inga förbättringar av hydrofilicitet.



Figur 25. Ytmodifierat CNC-film med 380µmol AKD-PC dopptid: 4min, torktid: 20min i 70°C

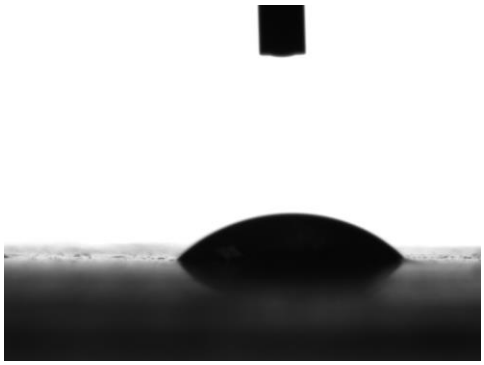
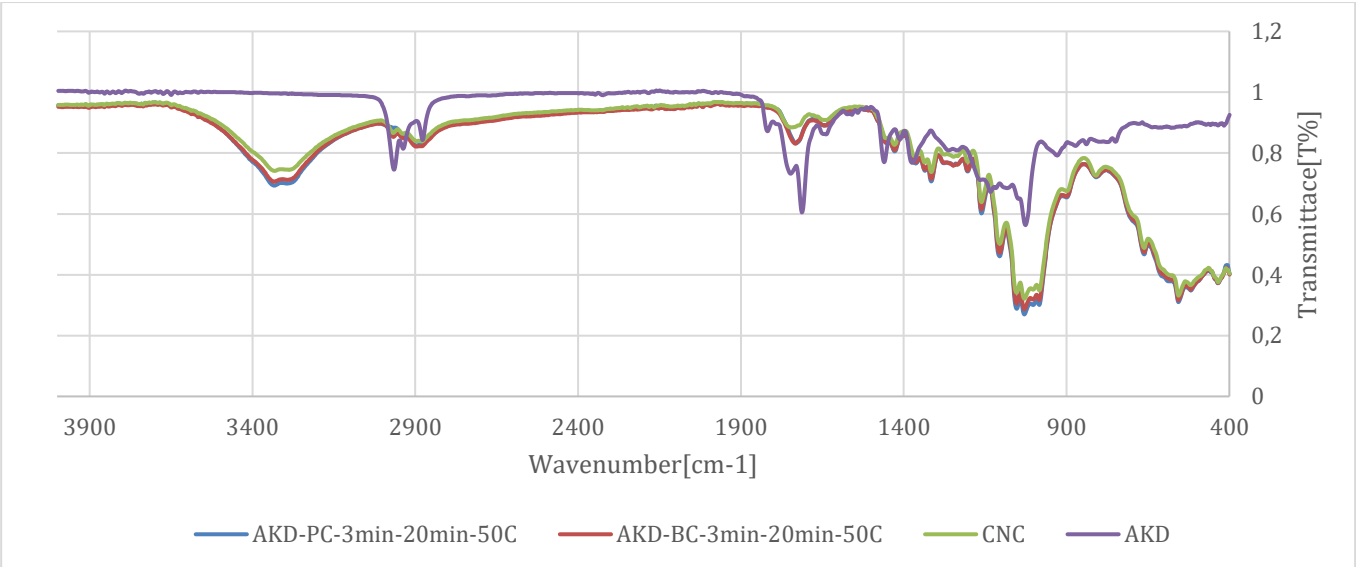


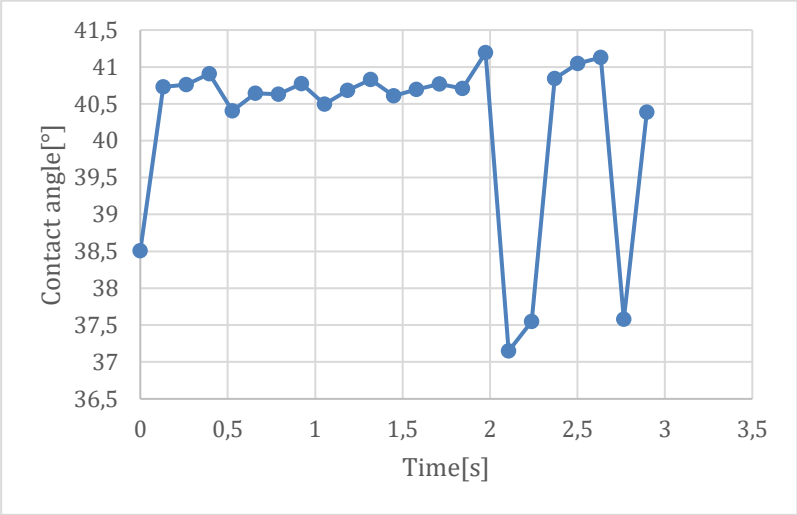
Bild 12. Vilande droppen ytmodifierat CNC-film med 380µmol AKD-PC dopptid: 4min, torktid: 20min i 70°C

Toppen vid 1726 cm^{-1} i Figur 26, som representerar bildandet av β-ketoester för bade AKD-föreningarna, tyder på att både AKD-PC och AKD-BC framgångsrikt har reagerat och bildat β-ketoester. Men inte lika starka signaler som i Figur 23.



Figur 26. FTIR-mätning på AKD-föreningen, ej-modifierat CNC-film och modifierade CNC-film med 380 µmol AKD-PC och AKD-BC med dopptid: 3 minuter och torktid: 20 minuer på 50°C.

I Figur 28 och Bild 13 visas resultatet för kontaktvinkelmätningen på modifierade CNC-film med AKD-PC under givna förhållanden. Kontaktvilken i plotten varierar mellan 41° och 40° under tidsperioden 3 sekunder.



Figur 28. Ytmodifierat CNC-film med 380µmol AKD-PC dopptid: 3min, torktid: 20min i 50°C

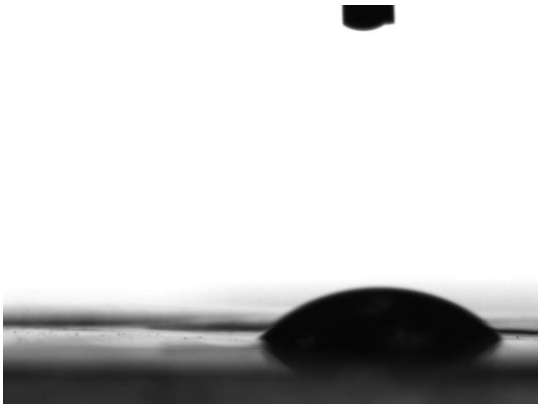
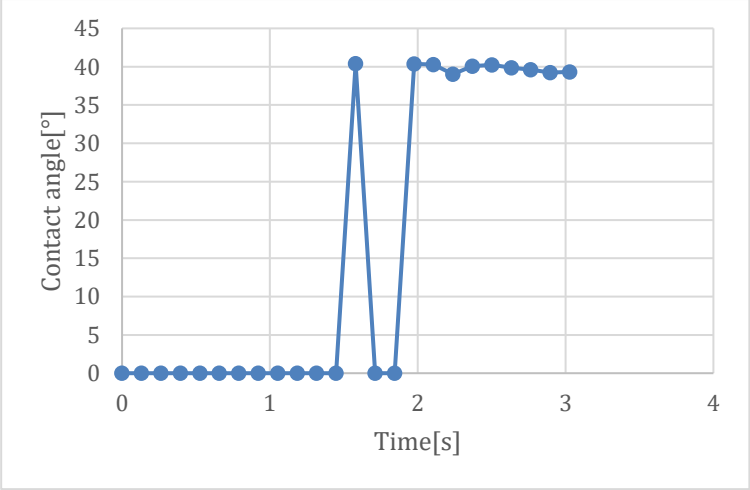


Bild 13. Vilande droppen ytmodifierat CNC-film med 380µmol AKD-PC dopptid: 3min, torktid: 20min i 50°C.

Figur 29 och Bild 14 visar både grafen och den vilande droppen på en modifierad CNC-film med AKD-BC. Stabiliteten ligger runt 40° under en tidsperiod på 3 sekunder. Men efter cirka 1,5 sekunder sker en plötslig minskning till 0° och sedan återgår den till den tidigare nivån. Denna plötsliga minskning kan indikera att ytan inte har varit helt plan.

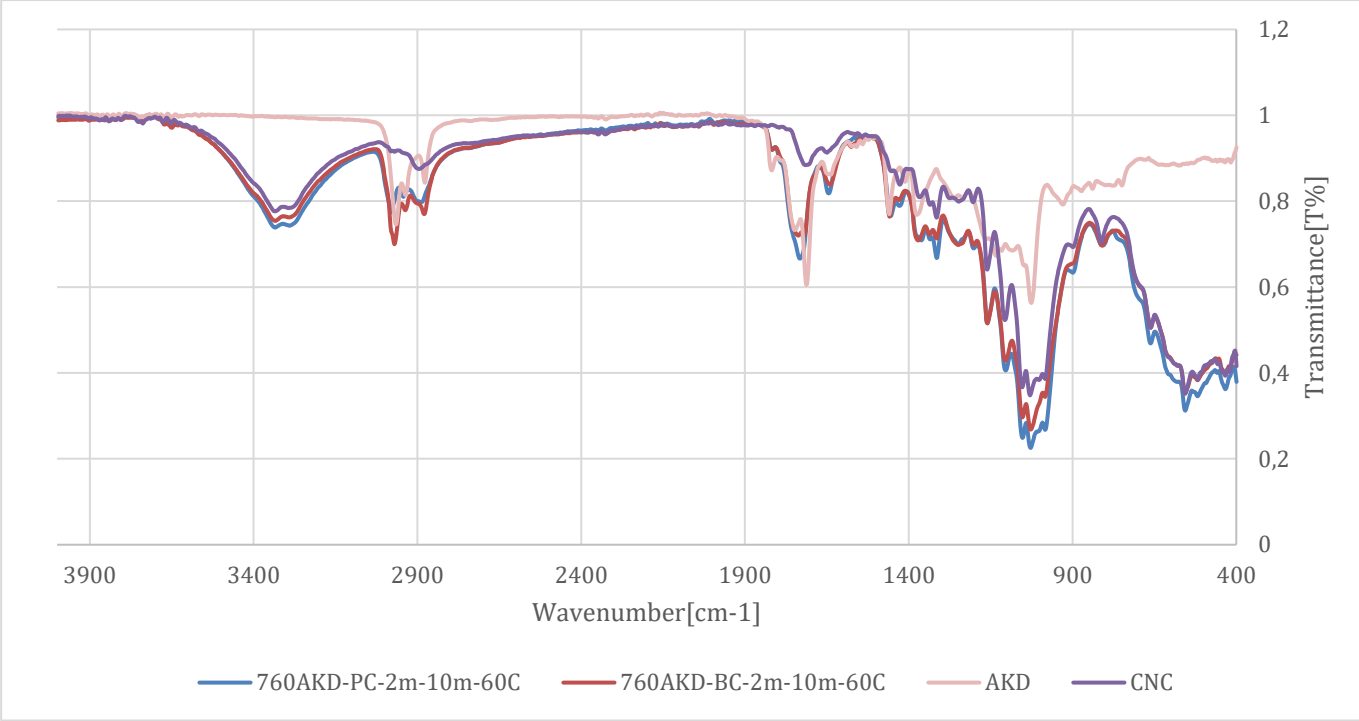


Figur 29. Ytmodifierat CNC-film med 380µmol AKD-BC dopptid: 3min, torktid: 20min i 50°C



Bild 14. Vilande droppen ytmodifierat CNC-film med 380µmol AKD-BC dopptid: 3min, torktid: 20min i 50°C.

I Figur 30 är topparna vid 1718–1750 cm^{-1} för AKD-PC och 1722-1750 cm^{-1} för AKD-BC indikerar närvaron av β-ketoester, vilket tyder på att de modifierade CNC-filmera har reagerat kemiskt och bildat dessa estergrupper. För AKD-PC visas en starkare signal än för AKD-BC, vilket kan bero på små skillnader i kemiska strukturen mellan de två AKD-föreningarna.



Figur 30. FTIR-mätning på AKD-föreningen, ej-modifierat CNC-film och modifierade CNC-film med 760µmol AKD-PC och AKD-BC med dopptid: 2 minuter och torktid: 10 minuter på 60°C.

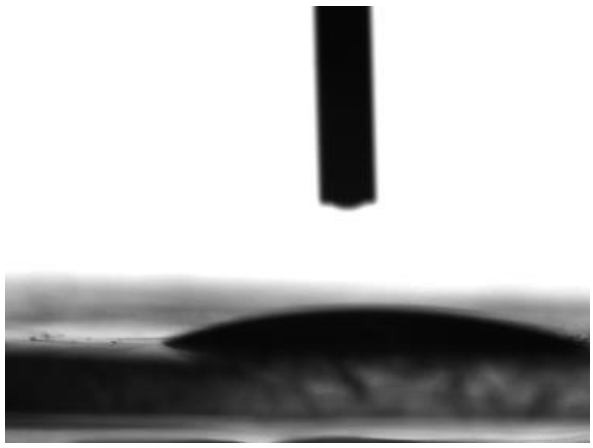
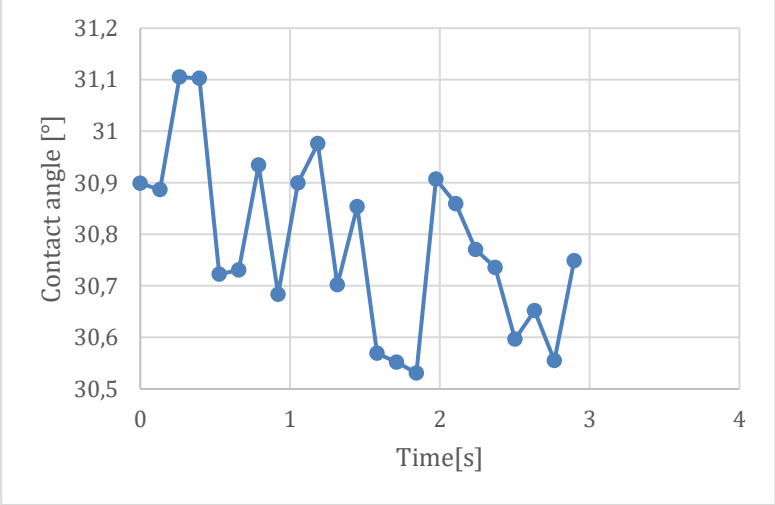


Bild 15. Vilande droppen ytmodifierat CNC-film med 760µmol AKD-PC, dopptid: 2min torktid: 10min i 60°C. Ingen data kunde genereras för denna droppe då droppen försvann direkt och kunde ej mätas.

Bilden och grafen nedan visar resultatet för kontaktvinkeln enligt givna förhållanden. Grafen i Figur 31 visar hur kontaktvinkeln minskas över tid från 31,1° ill 30,8°. Denna nedgång indikerar att den modifierade CNC-filmen har fortfarade en viss hydrofilicitet. Droppens form tyder på att vattnet sprider sig relativt väl på ytan, vilket är typiskt för en hydrofil yta. Detta kan jämföras med Figur 33, där den ej-modifierade CNC-filmen hade en kontaktvinkel på cirka 18° och efter modifieringen blev 31°. Trots ökningen är den fortfarande hydrofil.



Figur 31. Ytmodifierat CNC-film med 760µmol AKD-BC dopptid: 2min, torktid: 10min i 60°C.

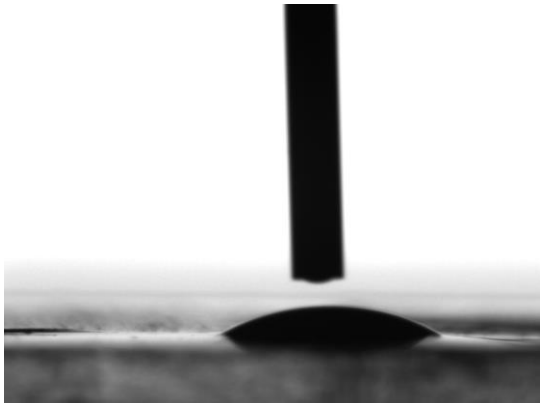
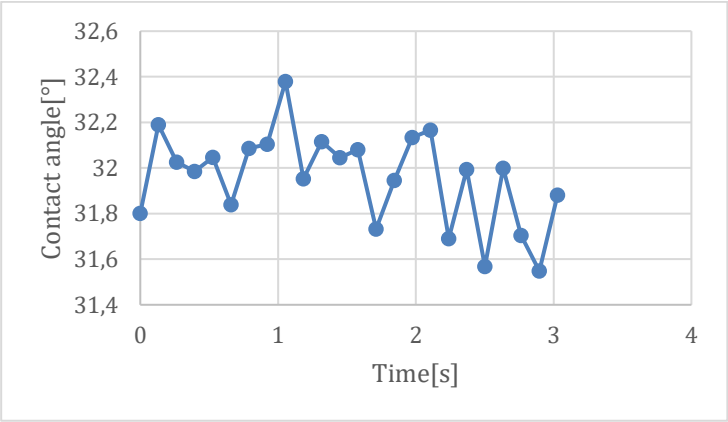


Bild 16. Vilande droppen ytmodifierat CNC-film med 760µmol AKD-BC dopptid: 2min, torktid: 10min i 60°C.



Figur 32. Kontaktvinkel på den första ej modifierade CNC-filmen

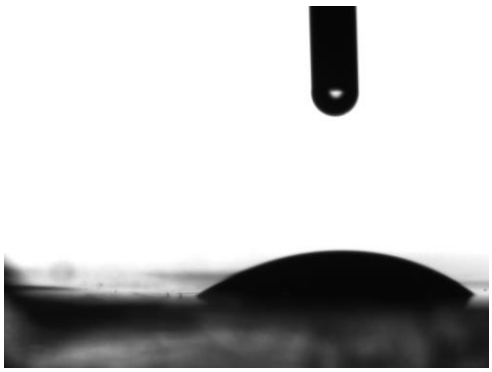
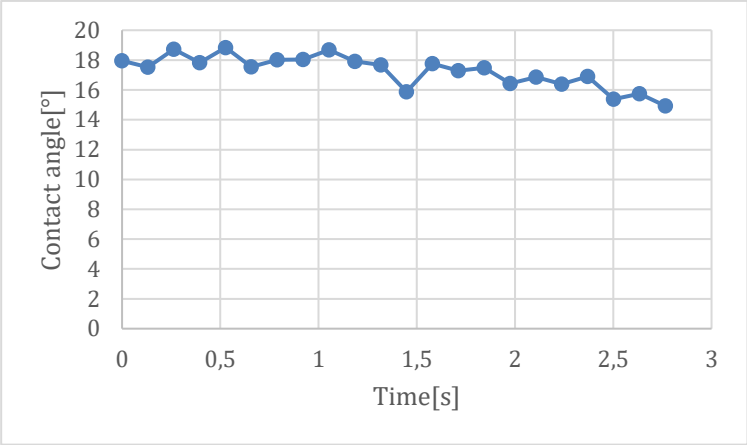


Bild 17. Vilande droppen på den första ej modifierade CNC-filmen



Figur 33. Kontaktvinkel på den andra ej-modifierade CNC-filmen

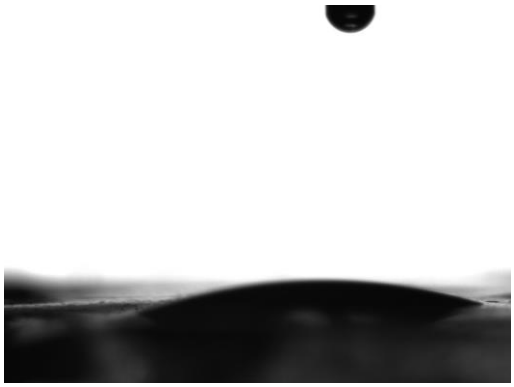


Bild 18. Vilande droppen på den andra ej-modifierade CNC-filmen

5.Diskussion

I denna studie har effekterna av ytmodifiering på CNC med två AKD-föreningar undersökts på både suspensioner och direkta modifieringar på CNC-filmer under olika temperaturer, dopptider och koncentrationer. FTIR-spektra på den första modifieringen visade svaga signaler för bildandet av β-ketoester under förhållandet med 70°C i 4 timmar. Detta kan dels bero på att AKD-föreningen som tillverkades enligt metod 1 inte var tillräckligt ren, dels på att CNC-suspensionen var 3,8 vikt% och att mängden AKD som användes vid modifieringen var relativt liten. Därmed gav kontaktvinkeln ett lågt resultat på både modifierade CNC-suspensionerna med AKD-föreningar. Kontaktvinkelns resultat tyder på att den modifierade ytan var hydrofil och inte gav några förbättringar av CNC när det gäller hydrofobicitet.

NMR-resultaten visar tydligt att renheten hos AKD-föreningarna varierade mellan metoderna. I Metod 1 som användes för den första modifieringen, resulterade i AKD med flera föroreningar, vilket kan förklara de svaga FTIR-signalerna och de låga kontaktvinklarna. I den tredje försöket hade mängden av AKD-föreningar fyrdubblades och suspensionerna behandlades vid 50 °C i 1 timme resulterade ett intressant fenomen. Som det redan redovisades på resultat delen indikerade resultatet att AKD hade inte reagerat med CNC vid modifieringen. Detta kan förklaras genom flera faktorer. Det första kan vara att AKD hade höga koncentrationer vilket kan ha hindrat molekylära interaktionen. För det andra kan kvaliteten på AKD-föreningen som har tillverkats enligt metod 1 har påverkat resultatet. Förutom detta kan en hög koncentration av CNC-lösning resultera en ökad viskositet i suspensionen vilket minskar möjligheten för AKD att effektivt reagera med CNC och resultera i starka signaler av β-ketoester

Jämförelsevis visar NMR-resultaten för metoderna 2 och 3 en förbättring i renheten av AKD, vilket resulterade i bättre definierade toppar och färre föroreningar. Dock var det fortfarande närvaro av föroreningar som kan ha påverkat effektiviteten av modifieringen negativt. Metod 3 visade den bästa renheten men trots detta, ett ytterligare reningssteg kan vara nödvändiga för att förbättra kvaliteten på AKD och därmed effektiviteten i ytmodifieringen av CNC.

I Försök 4–5 undersöktes ytmodifieringen av CNC med AKD-föreningar vid de givna förhållandena som beskrivs i resultatdelen. I dessa försök uppstod ett oväntat problem och filmerna fastnade helt på petriskålarna. Detta gjorde att de inte kunde analyseras med FTIR eller kontaktvinkelmätning. Detta kan tyda på att den specifika AKD-koncentrationen resulterade i en alltför stark bindning mellan filmerna och petriskålarna eller att AKD-föreningarna inte var tillräckligt rena. Trots den lägre temperaturen i försök 5 som var rumstemperatur, fastnade även där filmerna på petriskålarna. Detta tyder på att andra faktorer kan påverka resultatet såsom reaktionstid eller temperaturen.

I Försök 6 där ytmodifierades CNC med AKD tillverkat enligt metod 2, gav svaga signaler för β-ketoester. Detta indikerar att den kemiska reaktionen mellan CNC och AKD var inte särskilt effektiv under dessa förhållanden och var inte optimala för att främja en fullständig kemisk reaktion. Förutom detta fick ytan på dessa modifierade CNC inga förbättringar när det gäller hydrofobicitet och var istället fortfarande hydrofil. Trots användningen av en 1,34 vikt% CNC-suspension, var resultatet inte tillfredställande vad gäller att uppnå hydrofoba ytor. Det är möjligt att låga koncentrationen av CNC i kombination med de specifika reaktionsförhållandena, inte var optimal för att främja en fullständig

modifiering. Detta märks i kontaktvinkelmätning. Där de nedgångarna i kontaktvinkelarna tyder på att de ytmodifierade CNC förblir hydrofila.

Vid en jämförelse mellan de modifieringar som skedde i suspension och direkta modifieringar på CNC-filmer framträder några tydliga skillnader. Modifieringar i suspension som tidigare visats i de första försöken, gav ofta svagare signaler för bildandet av β-keto-ester och kontaktvinkelmätningarna indikerade att ytorna förblev hydrofila. Däremot gav direkta modifieringar på CNC-filmer starkare och tydligare signaler. I de första försöken jämfördes en icke-modifierad CNC-film med en modifierad CNC-film och tydliga signaler för β-keto-ester visades. Signalen var dock starkare för modifieringen med AKD-BC än med AKD-PC. Båda modifieringarna använde samma AKD-koncentration på 1520 µmol och genomfördes under samma förhållanden med en doppningstid på 30 minuter och en torktid på 24 timmar vid 70°C. Ingen kontaktvinkel kunde mätas eftersom den modifierade filmen inte var vattenstabil och bröts sönder i mindre delar, vilket endast tillät en FTIR-mätning att genomföras.

I försök 2 och 3 undersöktes modifieringen av CNC-filmer med AKD-föreningar vid olika koncentrationer, temperaturer och doppningstider. I försök 2, med en doppningstid på 10 minuter och torkning vid 80°C i 20 minuter gav 380 µmol AKD-PC svagare signaler jämfört med det första försöket. Däremot var signalen för 380 µmol AKD-BC tydlig och stark, vilket tyder på att modifieringen var mer effektiv för AKD-BC vid dessa förhållanden. Modifieringen vid 70°C i 20 minuter, med en kortare doppningstid på 5 minuter, resulterade i en mindre effektiv modifiering jämfört med de längre behandlingstiderna. En av anledningarna är att en gammal CNC-film hade använt vid denna modifiering i försök 2 och 3. På liknande sätt som i första försöket kunde kontaktvinkeln inte mätas på dessa två modifieringar.

Vid modifieringen med AKD-PC och AKD-BC med en koncentration av 380 µmol visade FTIR-mätningen starkare signaler för β-ketoester än vid längre reaktionstider, vilket tyder på att denna modifiering var effektivare. Signalen för AKD-PC var dock starkare än för AKD-BC. I denna modifiering sänktes doppningstiden till 4 minuter och torkningen skedde i 20 minuter vid 70°C. Trots att modifieringen var effektiv, förbättrades inte hydrofobiciteten. För både AKD-PC och AKD-BC var kontaktvinkeln låg och ytan förblev hydrofil.

När doppningstiden däremot sänktes ytterligare till 3 minuter med samma AKD-koncentrationer, men med en lägre torkningstemperatur på 50°C, var signalerna inte lika starka som de som observerades tidigare. Trots detta bekräftade signalerna att AKD-föreningarna hade reagerat framgångsrikt. Kontaktvinkelmätningen på modifierade CNC-filmer med AKD-PC och AKD-BC visade att ytan förblev hydrofil.

I det slutliga försöket sänktes doppningstiden till 2 minuter och AKD-koncentrationen fördubblades till 760 µmol. Torktiden sänktes till 10 minuter vid 60°C. Mätningen visade liknande spektrala egenskaper som vid en doppningstid på 4 minuter, men signalerna var ännu starkare vid 2 minuter. Detta indikerar att modifieringen har varit ännu effektivare. För AKD-PC är signalen starkare än för AKD-BC, vilket kan bero på små skillnader i den kemiska strukturen mellan de två AKD-föreningarna. Resultaten visar att även om en kemisk reaktion mellan AKD-föreningarna och CNC-filmerna har ägt rum och bildat β-ketoester, har det inte lett till en betydande förbättring av hydrofobiciteten.

5.1 Framtida forskning

Eftersom renheten hos AKD-föreningarna har varierat och varit otillräcklig, har detta påverkat ytmodifieringsprocessen av CNC och i sin tur begränsat effektiviteten av de redovisade resultaten. För att förbättra renheten av AKD-föreningarna är det nödvändigt att genomföra ytterligare rening för att minska biprodukter och föroreningar som påverkar effektiviteten i ytmodifieringsprocessen. För att förbättra reaktionsförhållandena bör vidare forskning göras för att optimera faktorer som temperatur, tid, och koncentration av AKD-föreningar, samt torrhalter och sulfathalter och övriga förhållanden som redovisades i denna rapport. Detta kan inkludera att utveckla metoden genom att undersöka en gradvis temperaturökning, förlänga reaktionstiderna men också mäta pH under reaktionen medan uppvärmningen pågår. Vidare forskning bör även utföras när det gäller hydrofobicitet genom att undersöka andra AKD-föreningar än de som använts i denna studie. Detta kan ge en tydligare bild av hur olika kemiska grupper interagerar med CNC och dessutom bidra till bättre hydrofobicitet.

6.Slutsats

Jämförelsen mellan modifieringar i suspension och direkta modifieringar på CNC-filmer visade tydliga skillnader. Modifieringar i suspension gav ofta svagare signaler för bildandet av β-ketoester, och kontaktvinkelmätningarna indikerade att ytorna förblev hydrofila. Däremot gav direkta modifieringar starkare och tydligare signaler. Modifieringen av CNC i suspension fungerade inte fullständigt med båda AKD-föreningarna under de givna förhållandena (1 till 4 timmar och olika temperaturer: 30°C, 50°C och 70°C), sulfathalterna 250 μmol/g och 245, 2206 μmol/g och torrhalterna 3,8vikt% och 1,34vikt% resulterade inte heller i några förbättrade modifieringar av CNC.

CNC kunde funktionaliseras med AKD-föreningarna vid direkta modifieringar på CNC-filmer, vilket bekräftas av bildandet av β-ketoester. Dock ledde inte alla modifieringsförhållanden till önskad hydrofobicitet. För AKD-PC var signalerna för β-ketoester generellt starkare än för AKD-BC, vilket kan bero på små skillnader i den kemiska strukturen mellan de två AKD-föreningarna. De optimala reaktionsförhållandena verkar vara en kort dopptid på 2–4 minuter för en CNC-film som är 4 cm i bredd och längd, med AKD-koncentrationer på 760 μmol och 380 μmol och en torkningstid på 10–20 minuter vid 60°C och 70°C. Sulfathalten för dessa CNC-filmer var inte känd, som tidigare nämnts i metoddelen. Därför valdes den mest effektiva koncentrationen av AKD-föreningar för att uppnå bästa möjliga modifiering. Trots att modifieringen med doppningstiden på 5 minuter ägde rum under samma torkningstid, temperatur och AKD-koncentration, visade denna modifiering mycket svagare signaler jämfört med 4 minuter. En av anledningarna är att CNC-filmen som användes för modifieringen med doppningstiden 5 minuter var en gammal CNC-film, medan den för modifieringen med doppningstiden 4 minuter var en nyproducerad CNC-film. CNC-filmen kan genomgå fysiska och kemiska förändringar över tid, vilket kan påverka deras egenskaper och därmed resultatet.

7. Referenslista

[1] Eyley, S. and Thielemans, W. (2014). Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale*, 6(14), pp.7764–7779. doi:https://doi.org/10.1039/c4nr01756k.

[2] Forsgren, L., Sahlin-Sjövold, K., Venkatesh, A., Thunberg, J., Kádár, R., Boldizar, A., Westman, G. and Mikael Rigdahl (2018). Composites with surface-grafted cellulose nanocrystals (CNC). *Journal of materials science*, 54(4), pp.3009–3022. doi:https://doi.org/10.1007/s10853-018-3029-2.

[3] Javid, Emad, et al. "The Performance of Alkylketene Dimer (AKD) for the Internal Sizing of Recycled OCC Pulp." 1 Sept. 2013. https://www.researchgate.net/publication/259884910_The_Performance_of_Alkylketene_Dimer_AKD_for_the_Internal_Sizing_of_Recycled_OCC_Pulp

[4] Rojas, O. "Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials." *Semantic Scholar*, 2016, www.semanticscholar.org/paper/Cellulose-Chemistry-and-Properties%3A-Fibers%2C-and-Rojas/3a1fa9139102e6634791c98457c8117344092416, https://doi.org/10.1007/978-3-319-26015-0 .

[5] Qiu, Xiaoyun, and Shuwen Hu. ""Smart" Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications." *Materials*, vol. 6, no. 3, 28 Feb. 2013, pp. 738–781, https://doi.org/10.3390/ma6030738.

[6] George, Johnsy, and Sabapathi S N. "Cellulose Nanocrystals: Synthesis, Functional Properties, and Applications." *Nanotechnology, Science and Applications*, Nov. 2015, p. 45, www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4639556/, https://doi.org/10.2147/nsa.s64386.

[7] "The Potential of Cellulose Nanocrystals in Tissue Engineering Strategies." *Biomacromolecules*, vol. 15, no. 7, 26 June 2014, pp. 2327–2346, https://doi.org/10.1021/bm500524s.

[8] Caylak, Sena, et al. "Mechanical Characteristics and Hydrophobicity of Alkyl Ketene Dimer Compatibilized Hybrid Biopolymer Composites." *Polymer Composites*, 15 Feb. 2021, https://doi.org/10.1002/pc.25980. Accessed 2 Apr. 2021.

[9] Teacă, Carmen-Alice, and Fulga Tanasă. "Wood Surface Modification—Classic and Modern Approaches in Wood Chemical Treatment by Esterification Reactions." *Coatings*, vol. 10, no. 7, 30 June 2020, p. 629, https://doi.org/10.3390/coatings10070629.

[10] Sahlin, Karin, et al. "Surface Treatment of Cellulose Nanocrystals (CNC): Effects on Dispersion Rheology." *Cellulose*, vol. 25, no. 1, 28 Nov. 2017, pp. 331–345, https://doi.org/10.1007/s10570-017-1582-5. Accessed 18 Aug. 2020.

[11] Li, Lei, et al. “Structure Optimization of Cellulose Nanofibers/Poly(Lactic Acid) Composites by the Sizing of AKD.” *Polymers*, vol. 13, no. 23, 26 Nov. 2021, p. 4119, https://doi.org/10.3390/polym13234119. Accessed 25 Mar. 2023.

[12] Yuan, Zhaoyang, and Yangbing Wen. “Enhancement of Hydrophobicity of Nanofibrillated Cellulose through Grafting of Alkyl Ketene Dimer.” *Cellulose*, vol. 25, no. 12, 25 Sept. 2018, pp. 6863–6871, https://doi.org/10.1007/s10570-018-2048-0. Accessed 14 May 2024.

[13] *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2001.

[14] “Modification of Chinese Fir with Alkyl Ketene Dimer (AKD): Processing and Characterization :: BioResources.” *Bioresources.cnr.ncsu.edu*, bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/modification-of-chinese-fir-with-alkyl-ketene-dimer-akd-processing-and-characterization/. Accessed 16 May 2024.

[15] Lin, Ning, and Alain Dufresne. “Surface Chemistry, Morphological Analysis and Properties of Cellulose Nanocrystals with Gradiented Sulfation Degrees.” *Nanoscale*, vol. 6, no. 10, 2014, pp. 5384–5393, https://doi.org/10.1039/c3nr06761k. Accessed 27 Dec. 2019.

[16] Baldino, Noemi, et al. *1H-NMR Spectroscopy: A Possible Approach to Advanced Bitumen Characterization for Industrial and Paving Applications*. Vol. 8, no. 2, 2 Feb. 2018, pp. 229–229, https://doi.org/10.3390/app8020229. Accessed 29 May 2023.

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2024
www.chalmers.se

EXAMENSARBETE 2024

Ytmodifiering av Cellulosananokristaller genom AKD behandling



CHALMERS