



CHALMERS



Tillverkning av dialdehyd- och dialkoholcellulosa från papperfibrer

Examensarbete inom högskoleingenjörsprogrammet kemiteknik
15 hp

EMMY IVARSSON
GABRIELLA COOPS

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK
AVDELNING FÖR ORGANISK KEMI

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2023
www.chalmers.se

Tillverkning av dialdehyd- och dialkoholcellulosa från papperfibrer

© Emmy Ivarsson, Gabriella Coops; 2023

Handledare: Gunnar Westman; Institutionen kemi och kemiteknik

Examinator: Gunnar Westman; Institutionen kemi och kemiteknik

Examensarbete inom högskoleingenjörsprogrammet 2023 [KBTX11]

Institutionen för kemi och kemiteknik

Avdelningen för organisk kemi

Chalmers Tekniska Högskola

SE-412 96 Göteborg

Tel. +46 31-772 1000

Omslag: Träd. Från FreeSVG.org



CHALMERS

Förord

Ett stort tack till Gunnar Westman, Savannah Clare Zacharias, Ajayy och för deras vägledning, engagemang och stöd under arbetets gång

Sammanfattning

Cellulosa är en polymer som finns naturligt i växter och har många användningsområden. De främsta användningsområdena är i som byggmaterial och i textilier men det forskas på många nya applikationer. För att få cellulosa att likna de polymerer som idag tillverkas från fossila råvaror krävs modifikationer och ett sätt att göra detta är genom oxidation. I detta arbete används oxidationsmedlet natriumperjodat vilken selektivt klyver C2-C3 bindningen i cellulosaeinheiten vilket öppnar upp molekylen och bildar två aldehyder, detta resulterar i dialdehydcellulosa, DAC. Även reducering av DAC till dialkoholcellulosa, DAlc undersöks då det gör cellulosapolymeren mer flexibel genom att aldehydgrupperna reduceras till primära alkoholer. Reduceringsmedlet som användes i arbetet var natriumborhydrid.

I arbetet undersöks parametrar för att optimera en hög oxidationsgrad så som temperatur, reaktionstid och olika svällningsmedel. Oxidationsgraden analyserades genom pH-titrering där två olika metoder undersöktes, fibertitrering och oxim-titrering. Resultaten från de olika metoderna varierade och den metod som gav högst oxidationsgrad var oxim-titreringen. Vid reducering undersöktes endast olika reaktionstid och inte till hur stor grad DAlc blivit reducerad.

Resultaten från FTIR-spektroskopin visade att de flesta av våra prover hade oxiderats med några få undantag där andra svällningsmedel använts samt att för mycket vatten fanns i provet. Reduktionen var svårare att tolka från FTIR-spektret men vissa prover visade tecken på detta. Resultaten från titreringen visade olika oxidationsgrader där de flesta var relativt låga. Den högst uppnådda oxidationsgraden var på 54,48% vilket är en relativt hög oxidationsgrad.

Två olika metoder för att bestämma oxidationsgraden undersöktes där Oxim-titreringen verkar vara det bättre alternativet. Resultaten från de olika metoderna kunde inte jämföras då prover som testades med båda metoder inte hade liknande värden. Vissa trender kunde urskiljas vilka främjar en högre oxidationsgrad vilket var en längre reaktionstid och en högre temperatur. Materialegenskaper som utvecklades med modifieringen av fibrerna var att de oftast blev flexiblare vid oxidering och ännu flexiblare efter reducering, där de även ibland blev geléaktiga.

Abstract

Cellulose is a polymer found naturally in plants and has many uses. The main areas of use are as building materials and in textiles, but many new applications are being researched. In order to make cellulose resemble the polymers that are today manufactured from fossil raw materials, modifications are required and one way to do this is through oxidation. In this work, the oxidizing agent sodium periodate is used which selectively cleaves the C2-C3 bond in the cellulose unit, which opens up the molecule and forms two aldehydes, this results in dialdehyde cellulose, DAC. Reduction of DAC to dialcohol cellulose, DALc is also investigated as it makes the cellulose polymer more flexible by reducing the aldehyde groups to primary alcohols. The reducing agent used in the work was sodium borohydride.

The work examines parameters to optimize a high degree of oxidation such as temperature, reaction time and various swelling agents. The degree of oxidation was analyzed by pH titration where two different methods were tested, fiber titration and oxime titration. The results from the different methods varied and the method that gave the highest degree of oxidation was the oxime titration. During reduction, only different reaction times were examined and not to what extent the dialdehyde cellulose had been reduced.

The results from the FTIR spectroscopy showed that most of our samples had been oxidized with a few exceptions where other swelling agents were used and that there was too much water in the sample. The reduction was more difficult to interpret from the FTIR spectrum but some samples showed signs of this. The results from the titration showed different degrees of oxidation where most were relatively low. The highest degree of oxidation achieved was 54.48%, which is a relatively high degree of oxidation.

Two different methods of determining the degree of oxidation were investigated, with the Oxime titration appearing to be the better option. The results from the different methods could not be compared as samples tested with both methods did not have similar values. Certain trends could be discerned which favor a higher degree of oxidation which was a longer reaction time and a higher temperature. Material properties that developed with the modification of the fibers were that they usually became more flexible upon oxidation and even more flexible after reduction, where they also sometimes became jelly-like.

Innehåll

1. Inledning	1
1.1 Syfte	1
1.2 Samhälleliga och etiska aspekter	1
2. Teoretisk bakgrund	3
2.1 Fiberformig cellulosa – struktur och kemisk-fysikaliska egenskaper	3
2.2 Utmaningar och materialegenskaper med cellulosa	5
2.3 Svällning	6
2.4 Oxidation av cellulosafibrer	6
2.5 Reduktion	7
2.6 FTIR-spektroskopi	8
2.7 Bestämning av oxidationsgrad genom titrering	9
3. Metod	11
3.1 Svällning av cellulosa	11
3.2 Oxidering av cellulosa till DAC	11
3.3 Reduktion av DAC till DALc	11
3.4 Förvaring/hantering av prover	11
3.5 Datainsamling	11
3.5.1 Torrhaltsbestämning	11
3.5.2 Titrering - bestämning av aldehydinnehåll	11
3.5.2.1 Matematisk metod till bestämning av aldehydinnehåll	12
3.5.3 FTIR-spektroskopi	12
4. Resultat	13
4.1 FTIR-spektroskopi	13
4.1.1 Oxidation	13
4.1.2 Reduktion	14
4.1.3 Jämförelse med oxidation och reduktion	16
4.2 Titrering - bestämning av aldehydinnehåll	19
5. Diskussion	20
5.1 FTIR resultat	20
5.2 Titrering	21
5.3 Materialegenskaper	21
5.3 Reaktionsförhållandens påverkan	22
5.4 Fortsatta studier och förbättringsområden	23
6. Slutsats	25
Källförteckningar	26

Förkortningslista

DAC – Dialdehydcellulosa

DAlc – Dialkoholcellulosa

FTIR - "Fourier transform infrared spectroscopy"

MCC - Mikrokristallin cellulosa

1.Inledning

Idag används främst fossila råvaror för att tillverka plast och olika kompositmaterial. För att röra oss mot ett mer hållbart samhälle behövs de fossila råvarorna fasas ut ur våra produkter och bytas ut mot förnybara. Cellulosa är ett intressant material för att tillverka biobaserade polymermaterial då det kan modifieras på många olika sätt. Cellulosa har unika egenskaper som att det är förnyelsebart och biologisk nedbrytbart samt att det finns en stor tillgång i naturen. Det går även att producera cellulosa från resurser som inte kommer från växter utan även från bakterier och manteldjur [1] men oftast används cellulosa ifrån träd.

Vanligtvis när man tänker på cellulosamaterial så är det i form av papper, textilier eller olika byggmaterial och i jämförelse med syntetiska motsvarigheter så har inte cellulosa de materialegenskaperna som önskas naturligt [2]. Detta gör det nödvändigt att kunna modifiera cellulosa på olika sätt för att då kunna framställa dessa materialegenskaper. Dialdehydcellulosa, DAC är ett cellulosaderivat som framställs genom oxidering och som kan användas till olika produkter och som ersättning för bland annat plast.

Oxidering av cellulosa med hjälp av perjodat är intressant då perjodaten bryter ringstrukturen i cellulosaeenheter, detta gör polymeren i teorin mer flexibel. Perjodatoxidationen minskar kristalliniteten hos cellulosan vilket ger tunnare och mer flexibla fibrer [3].

Aldehyderna som bildas i oxidationen kan även användas som ”krokar” att fästa andra föreningar på vilket betyder att man kan modifiera fibrerna ytterligare och förhoppningsvis få fram nya egenskaper [4].

För att ytterligare modifiera DAC kan man reducera aldehyderna till primära alkoholer vilket ger nya egenskaper och förhoppningsvis ett ännu mer flexibelt och termoplastiskt material.

1.1 Syfte

Syftet med arbetet är att kemiskt modifiera cellulosafibrer genom oxidation för att tillverka dialdehydcellulosa samt undersöka vilka parametrar som är mest gynnsamma för att få en hög oxidationsgrad. Även reducering till dialkoholcellulosa och båda dessas materialegenskaper skall undersökas.

1.2 Samhälleliga och etiska aspekter

Som tidigare nämnts så kan cellulosa användas som material för att tillverka biobaserade polymermaterial men varje år används endast 5% av den cellulosa som produceras via fotosyntes som förnybar massa för mänskligt bruk. Cellulosa som biobaserat polymermaterial har en positiv påverkan på det marina havslivet. Plast har en negativ effekt på miljön kring haven och det dödar miljoner av djur varje år. Ungefär 700 arter är påverkade av den plast som förorenar vattnet [5].

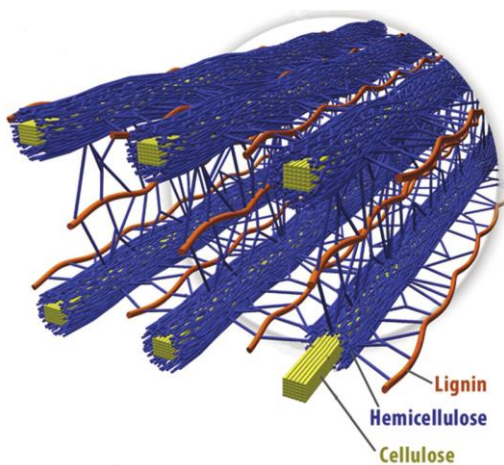
Det kan även diskuteras huruvida avverkning av träd är ett hållbart sätt att förhålla sig till ur ett miljöperspektiv. Avverkning av träd kan ge en stor klimatpåverkan ifall avverkningen sker i en snabbare takt än vad ny tillväxt gör. Detta leder till att mängden koldioxid i atmosfären ökar då färre träd till fotosyntes finns. Detta kommer medföra till en förändring av exempelvis max- och medeltemperaturer och kan därmed missgynna de djur- och växtarter som lever där [6]. Skogsskövling kan också förstöra djurs naturliga habitat vilket också missgynnar dem, för att undvika detta krävs planering av skövling samt plantering [7].

Natriumperjodat är akut toxiskt vilket kan medföra risker för människors hälsa, den är dessutom en fara för miljön vilket kan utgöra ett hot på levande organismer och miljön. Detta gör att det är viktigt att vara noggranna med säkerheten [8]. Då natriumperjodat är en fara för miljön är det nödvändigt att kunna återvinna perjodaten vid industriell framställning av DAC. Det har påvisats att perjodat kan återvinnas vid korta reaktionstider [9]. Natriumborhydrid är också akut toxiskt och därmed bör den också hanteras med säkerhet [10].

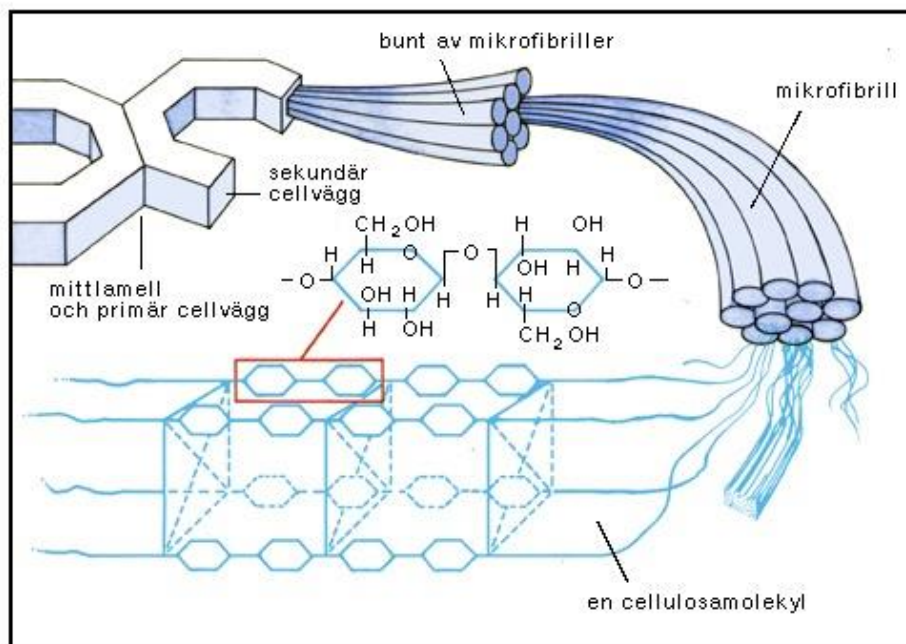
2. Teoretisk bakgrund

2.1 Fiberformig cellulosa – struktur och kemisk-fysikaliska egenskaper

Växternas cellväggar består huvudsakligen av cellulosa och en grupp av kolhydrater som kallas för hemicellulosa. Under cellsträckningen vilket är när växtens celler börja växa bildas en så kallad primär vägg och när cellsträckningen är klar bildas det en sekundär vägg som består av bland annat lignin, vilket är en serie av polymera aromatiska föreningar som finns i växters cellväggar. 30% av cellväggen består av lignin och 30% består av hemicellulosa, dessa kommer tillsammans binda samman något som kallas för cellulosamikrofibriller. Cellulosamikrofibrillerna ger fibrerna förstärkning där lignin och hemicellulosa fungerar som en matrisfas och dessa mikrofibriller bildar större kluster upp till fibrer. Strukturen på ligninet varierar på vilken växtart som producerat cellulosan, var den har växt och klimatet under tillväxtperioden, när det gäller träd varierar det främst på barrträ och lövträ [11].

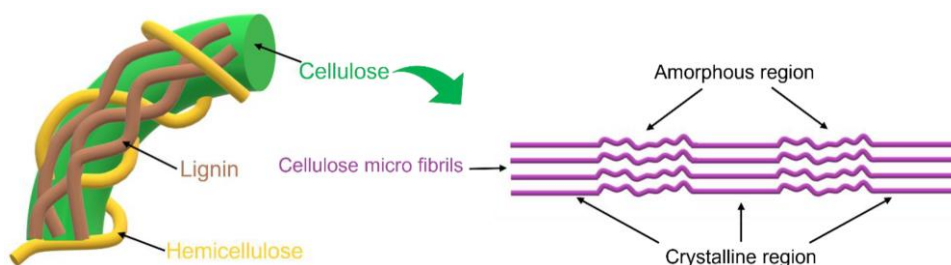


Figur 1. Struktur på lignin, hemicellulosa och cellulosa vilket bildar mikrofibriller [12].

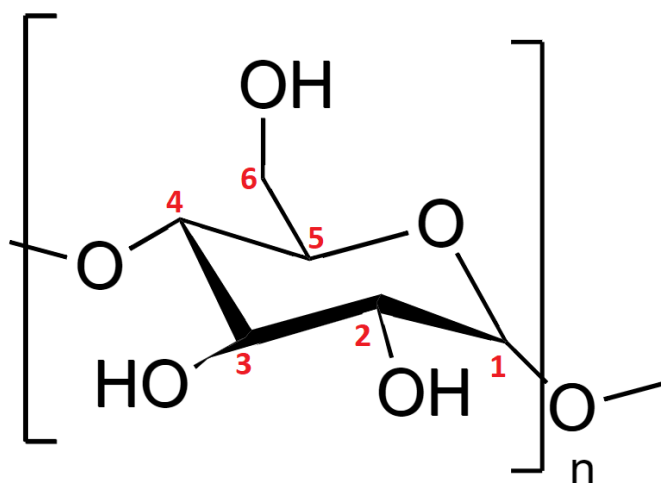


Figur 2 Struktur växters cellvägg där man ser hur mikrofibriller är uppbyggda [13].

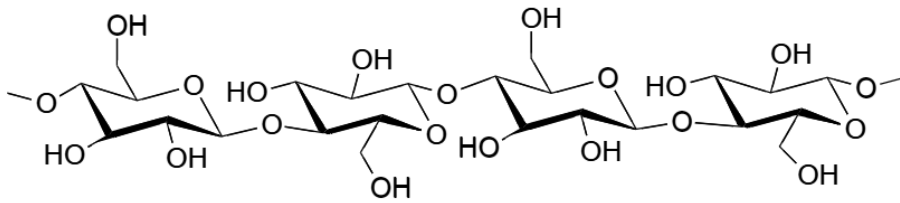
Cellulosa utgör cirka 9–80 viktprocent av lignocellulosabiomassa och finns i fyra former; cellulosa I, II, III och IV. Cellulosa I, den naturliga strukturen av cellulosa, är den vanligaste formen och kan hittas främst i växtcellväggen [11]. Cellulosa är den huvudsakliga strukturpolymeren i växter, det är det som ger t.ex. trä dess höga hållfasthet och det är den viktigaste polymera strukturella komponenten i cellväggen. En cellulosamolekyl kan bestå av allt mellan 2000 till 26 000 monosackarider [14]. Cellulosa från träd brukar ha mellan 6000-10 000 enheter [3]. De upprepade cellulosaenheterna är sammanbundna med $\beta(1-4)$ glykosidbindningar i en rak struktur. Den vanligaste konformationen av cellulosa är I β eftersom det är den vanligaste konformationen i högre växter såsom trä och bomull. När I β är upplöst omarrangeras det till en cellulosa II-konformation. De upprepade enheterna har rikligt med hydroxylgrupper vilka har vätebindningsfunktioner som leder till intra- och intermolekylär bindningar mellan polymerkedjorna. Detta gör strukturen kristallin med en parallell inriktning av cellulosapolymerkedjorna, vilket gör strukturen styv och stark [15]. Cellulosa finns i olika grader av kristallinitet och det finns därför olika amorfa regioner i cellulosa där bindningarna hos de ordnade mikrofibrillerna bryts och befinner sig i ett mer oordnat tillstånd [3].



Figur 3 Kristallina och amorfa regionerna i cellulosamikrofibrillerna [16].



Figur 4 Monomer av cellulosa med numrering av kolkedja



Figur 5 Polymerstruktur av cellulosa

2.2 Utmaningar och materialegenskaper med cellulosa

Fossila råvaror består av en stor blandning av lågmolekylära, kortkedjade föreningar som vid process kan separeras, dessa föreningar kan då agera som byggstenar för polymerer. Dessa processer är lätta att återskapa då man alltid har samma typ av byggstenar. Cellulosa är en biopolymer och cellulosabaserade material är inte lika väl karaktäriserade som material från fossila råvaror. Reproducerbarheten i processer med cellulosa är sämre då strukturen hos materialet beror på vilken växtart den kommer ifrån och andra naturliga faktorer så som klimatet, vilket är svårare att kontrollera än för processer utan biobaserade material. För att öka reproducerbarheten hos cellulosa kan den behandlas på olika sätt och oftast innebär det att man bryter ned cellulosan till mindre beståndsdelar, likt fossila processer. Med nedbrytningen av cellulosan ökar reproducerbarheten hos materialen då de olika delarna kan sorteras [15]. Med detta kan man ta vara på spillprodukter från exempelvis sågverk som annars inte är av något större värde, vilket gör processen mer hållbar [15].

Termoplastiska material är polymerer som kan smältas ner eller mjukas upp flera gånger med hjälp av värme och kan formas i processer som exempelvis termoformning, där materialet värms upp och blir böjligt eller genom formsprutning, där materialet används huvudsakligen till plastdetaljer. Cellulosa är inte termoplastiskt vilket gör det svårt att använda cellulosa i processer som termoformning och formsprutning, vilket begränsar cellulosa från att användas i olika applikationer [17]. Genom att modifiera cellulosan på olika sätt kan cellulosan få dessa egenskaper och senare då tillverka standardutrustning för termoplaster som är då gjorda av cellulosa [18].

När naturlig och syntetisk cellulosa orsakas av vätning, vätskans förmåga att hålla kontakt med en fast yta kommer detta att påverka brottgränsen. Brottgräns är en materialpåkänning som det kan motstå innan det går sönder eller genomgår permanent deformation. Det visar sig att i syntetiska fibrer kommer brottgränsen att minska vid vätning och i naturlig cellulosa kommer brottgränsen att öka vid vätning [19]. Det finns dock en stor variation på brottgränsen hos trä där det kan variera mellan 20-40% hos olika prover även om de visuellt ser optimala ut. För stål och formpressad plast ligger variationen av brottgränsen på endast 5%. [15].

Cellulosa är känslig för fukt vilket begränsar dess användning i miljöer där det uppstår varierande luftfuktighet. När cellulosamassa framställs och genomgår olika processer såsom flisning eller andra kemiska behandlingar innehåller cellulosafibrerna 50–70% vatten. Fiber hornifiering är en teknisk term som används i forskningslitteratur som hänvisar till när trämassa eller papper torkar, eller vatten avlägsnas och det orsakar en förändring i strukturen hos polymerstrukturen hos cellulosamaterialet. När trämassafibern torkar kommer strukturen att förändras i fibern och den kommer att krympa, det ursprungliga vattensvällda tillståndet återställs inte även om den förhornade fibern återsuspenderas i vatten. Vattnet kommer att bryta vätebindningarna i de amorfa delarna och mellan fibrerna i materialet. Hornifieringen resulterar i en minskning av svällningskapacitet, formbarhet, våtflexibilitet och bindningspotential hos cellulosafibrer, speciellt kemiska massafibrer. Horningsprocessen är inte helt klarlagd, men denna process har, som tidigare nämnts, kan ha en inverkan på massans egenskaper, såsom dess förmåga att absorbera vatten [20] [21] [22]. Never dried cellulosa är en typ av cellulosa materialet inte torkas till 100% för att bibehålla de egenskaper

som upparbetas. Fördelen med never-dried fibrer är att de är mycket flexibla och lätta att anpassa sig till jämfört med fibrer som har torkats. Det finns studier som visar att fibrer som torkats är sämre på att absorbera kemikalier än vad never-dried cellulosa är och att då never-dried cellulosa är bättre på att samla upp vatten. Dock har never-dried cellulosa lägre kristallinitet och lägre brottgräns [22].

Ett problem med cellulosamaterial är att man antagligen aldrig kan återskapa egenskaperna som hög styrka hos det ursprungliga träet då dess strukturella uppbyggnad med linjära polymerkedjor är förstörd. Istället är man intresserad av nya egenskaper hos materialen och hur man kan modifiera dessa för att skapa nya egenskaper.

2.3 Svällning

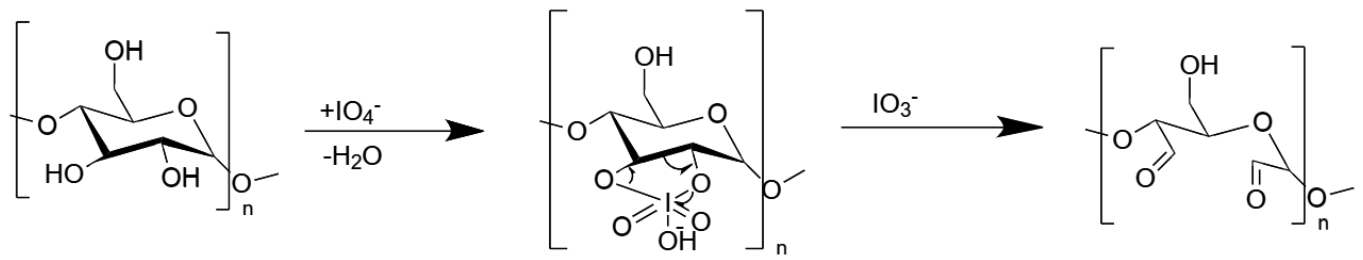
Vätebindningarna som håller ihop cellulosakedjorna gör att polymeren stark och olöslig i många lösningemedel. Cellulosamolekylen är polär men trots det är den olöslig i vatten, dock kan molekylen absorbera stora mängder med vatten vilket resulterar i svällning [3]. Svällning av cellulosa är ett viktigt steg i flera processer såsom mercerisering där fibrerna på bomullsfibrer får en ökad glans, bättre färgupptagningsförmåga och styrka. Under homogena och heterogena reaktionsförhållanden används metoder och ämnen som syror, baser och organiska lösningsmedel för att då kunna svälla cellulosa på bästa sätt. Under svällning kan cellulosan få bättre egenskaper som är termoplastiska. Det som händer under svällningen är att det begränsar den höga kristallstrukturen som finns i cellulosamikrofibrillerna på grund av de vätebindningar som finns mellan hydroxylgrupperna i cellulosan [23]. Det kommer resultera i klyvning av de naturliga länkmolekyler och de fibrer som finns i cellulosan kommer att frigöras [11]. Det är dock svårt att få fullständig upplösning då cellulosa har lång kedjelängd och påverkas av andra molekyler såsom hemicellulosa och lignin [22].

2.4 Oxidation av cellulosafibrer

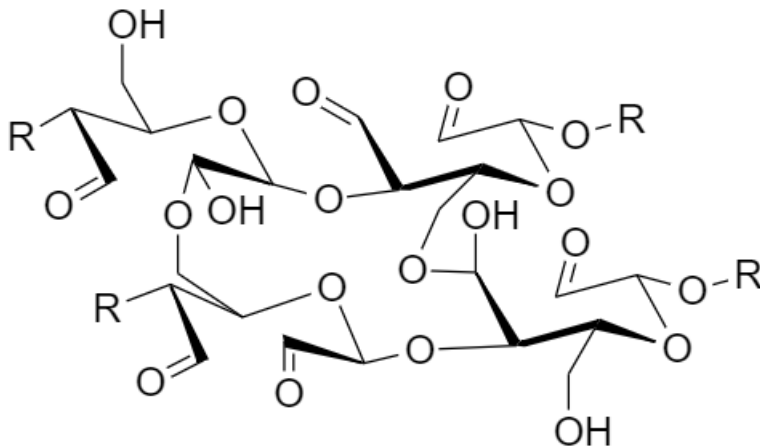
Cellulosa kan oxideras från olika typer av oxideringsmedel och en vanlig metod för att generera aldehydgrupper i cellulosa är att använda perjodat som oxideringsmedel [24]. Perjodatoxidation är en unik reaktion genom att den selektivt orsakar klyvning av endast C2–C3-bindningen i glukopyranosringen när den används i cellulosa. Den resulterande produkten, d.v.s. 2,3-dialdehydcellulosa, har en öppen ringstruktur i C2-C3-positionen, där OH-gruppen omvandlas till dialdehydgruppen. Den konventionella metoden tar lång tid på grund av cellulosans höga kristallinitet och blir därför inte lika lättillgänglig. Det kan även orsaka sidoreaktioner såsom överoxidation av cellulosan genom att reducera ändarna på glukopyranosringarna eller klyvning (klyvning) av de inre länkarna [25]. Aldehyderna som produceras under oxidationen med natriumperjodat är i en komplex form och är en blandning av hydrater och hemiacetaler (se figur 7) [24].

Oxidation med perjodat har en stor inverkan på den termoplastiska egenskapen hos cellulosan och därmed termiska nedbrytningsegenskaper. Under den tredje fasen av den termiska nedbrytningen hos cellulosan visar det sig att DAC är mer stabil vid högre temperaturer jämfört med cellulosa som inte är oxiderad [24]. Oxidation med perjodat gör att det material som bildas blir tunnare och mer flexibla fibrer, detta på grund av att den kristallina strukturen på cellulosan kommer att minska och cellulosamikrofibrillerna kommer att frigöras. Genom att cellulosamikrofibrillerna frigörs kan man då skapa tunna filmer som kan användas till livsmedelsförpackningar [3].

I oxidationsgrader högre än cirka 60% är DAC lösligt i varmt vatten vilket inte naturlig cellulosa är [26].



Figur 6 Oxidation av cellulosan till DAC med perjodat som oxidationsmedel

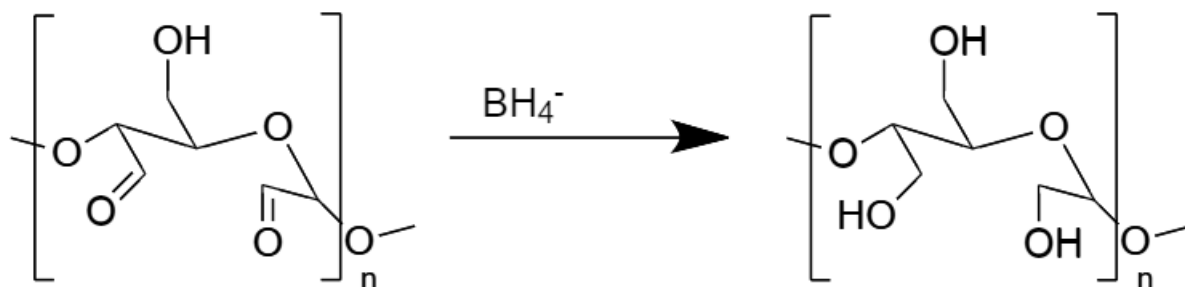


Figur 7 Schematisk bild på hur hemiacetal bildning kan ske

2.5 Reduktion

Genom att reducera den oxiderande cellulosan som skapat DAC kommer det reducerande medlet att ta bort aldehyderna, aldehydhydraterna hemialdaler, hemiacetaler och skapa primära alkoholer vid C2-C3 positionerna vilket kommer att förenkla strukturen och ge en vattenlöslig produkt [24]. Reducering av DAC till DAlc kommer att öppna ringstrukturen i cellulosastrukturen och ge den mer flexibla egenskaper [25]. En reduktionsreaktion med natriumborhydrid skapar en större styrka och duktilitet till lignocellulosamaterialet och resulterar i begränsade ligninrika fibrer [17].

Det reducerande materialet kommer att få egenskaper som är termoplastiska och få mekaniska och termiska egenskaper. Dock finns det lite information om cellulosafilmer som är gjorda av dialkohol, hur deras mekaniska egenskaper utvecklas utifrån naturlig cellulosan [3].

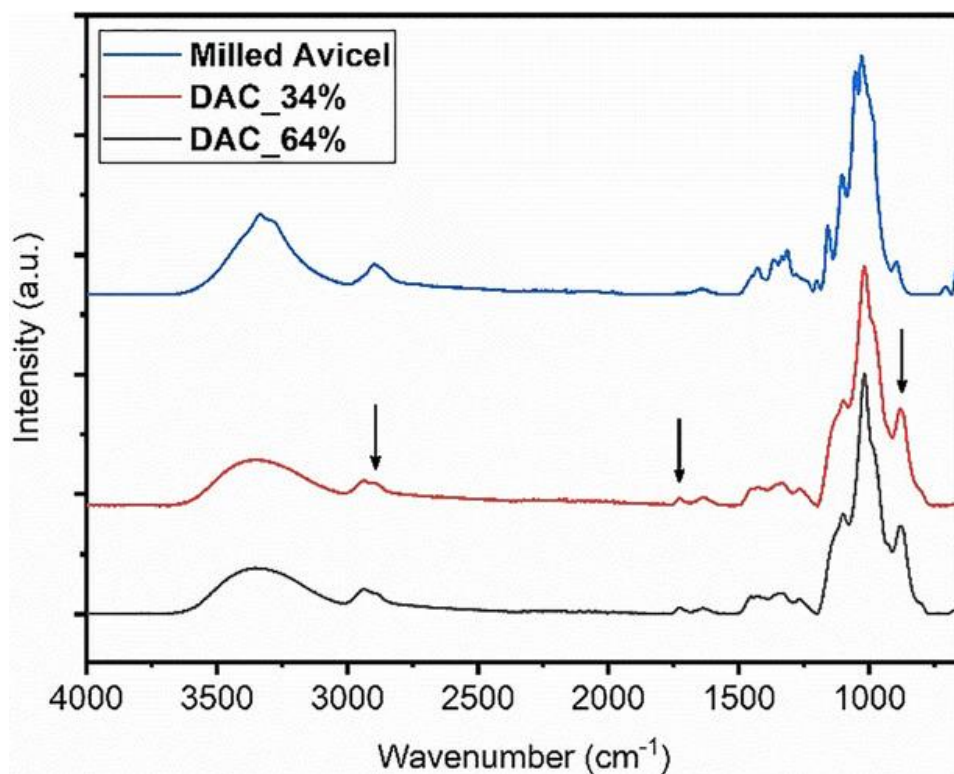


Figur 8 Reduktion av DAC till DAlc med borohydrid som reduktionsmedel

2.6 FTIR-spektroskopi

FTIR är en förkortning av “Fourier Transform Infrared Spectroscopy” och är en infraröd spektroskopi är en analysmetod som kan identifiera strukturen och uppbyggnaden hos en förening genom att ljuset interagerar med bindningar i molekylen/atomerna. FTIR-spektroskopi används som en kvantitativ analysmetod för att då kunna karaktärisera en förenings uppbyggnad och struktur, vilket kan göras att man kan bestämma de funktionella grupper som finns i molekylen. Värden från infraröd intensitet och våglängder från ljuset gör att man kan plotta en graf [27].

Aldehyderna som produceras under oxidationen med natriumperjodat är i en komplex form och inte i sin fria form. Detta på grund av att aldehyderna är en blandning av hydrater och hemiacetaler vilket gör att aldehydgrupperna är inte lika självklara att identifiera i ett infrarött spektrum och därmed användas som ett argument för att oxidering har lyckats. [24]



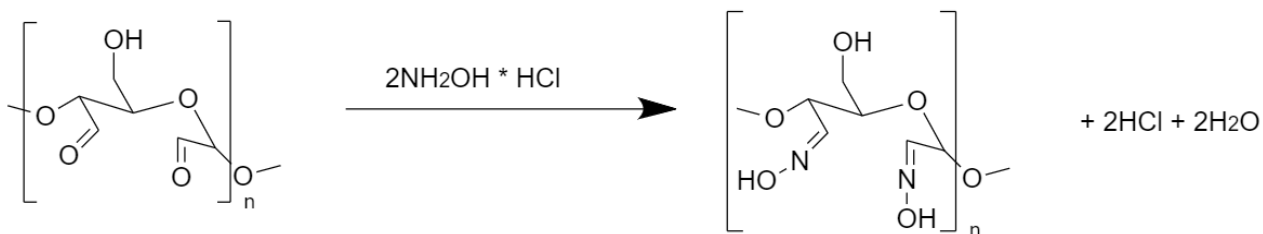
Figur 9 FTIR-spektra av DAC med oxidationsgrad på 64% och 34% jämförelse med MCC. Pilarna markerar de specifika våglängder som identifierar strukturerna på aldehyder [26].

Våglängd (cm ⁻¹)	Funktionell grupp	Intensitet
880	Hemiacetal	Medel
1000	C-O-C bindning	Stark
1640	Vatten	Medel
1730	Aldehyd	Svag
2880	C-H bindning	Svag
3300	O-H bindning	Stark

Tabell 1. FTIR tabell med de specifika våglängderna som är intressant i projektet.

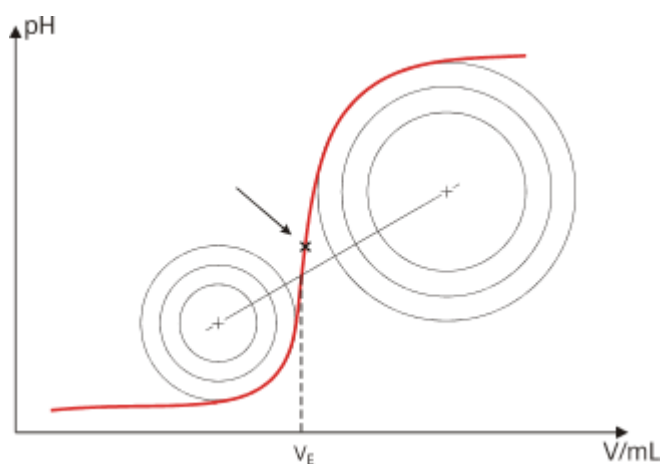
2.7 Bestämning av oxidationsgrad genom titrering

Oxidationsgraden är antalet C2-C3-bindingar som omvandlas till dialdehyder (se figur 6). Vilket tidigare nämnts så ändras materialegenskaperna vid oxidation exempelvis mer termoplastiskt, därför är det viktigt att veta hur stor oxidationsgrad reaktionen är. Det finns olika typer av metoder där oxidationsgraden kan bestämmas men den vanligaste metoden är att låta DAC reagera med hydroxylaminhydroklorid $2\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ [3]. Det som händer är att de aldehydgrupper som finns i DAC kan fungera som krokar för att fästa aminmolekyler, så kallade Schiff-baser och bilda iminer [24].



Figur 10 Oximreaktion där hydroxylamin hydroklorid reagerar med alla tillgängliga aldehydgrupper och bildar en aldoxim.

Genom titrering med en lämplig indikator kan då oxidationsgraden bestämmas [24]. Potentiometrisk titrering är en kemisk titreringsmetod där en indikatorelektrod ger respons för förändringen av potentialen som en funktion av den tillsatta titreringen med exakt känd koncentration. Denna kemiska metod kan ge information om titreringsslutpunktspositionen och kurvans form. Ekvivalenspunkten bestäms genom en metod som kallas Tubbs metod, där systemet kräver värden för hela titreringskurvan vilket gör att man kan hitta ett så kallat ERC-värde (Equivalence Point Recognition Criterion). ERC visar den första derivatan i titreringskurvan. Detta gör att man kan använda detta ERC-värde till beräkningar av oxidationsgrad. Metoden är tidskrävande och sätter krav på att de lösningar som ska undersökas har exakta kända koncentrationer [28] [3].



Figur 11 Ekvivalenspunkt med hjälp av Tubbs metod [28]

3. Metod

Laborationsfasen består av 3 delar. Den första delen är där cellulosa svälls för att då begränsa den höga kristallina strukturen, den andra delen oxideras cellulosan till DAC och vid den tredje sker reduktionen till DALc. Resultaten av laborationsfasen analyseras hjälp av en potentiometrisk titrator, bestämning av torrhalt och FTIR-spektroskopi.

3.1 Svällning av cellulosa

Ett gram torr cellulosa vilket motsvarar ungefär 6 gram av cellulosamassa från Billerud korsnäs, BKP tillsattes till 100 ml 0,01 M NaHCO_3 för att uppnå en natriumbehandling. Cellulosamassan omrördes i 30 minuter med NaHCO_3 och fibrerna sugfiltrerades följt av tvättning med avjoniserat vatten med hjälp av Büchner tratt [29].

3.2 Oxidering av cellulosa till DAC

5,4 gram natriumperjodat per gram torr cellulosa tillsattes till den natriumbehandlade cellulosamassan och fibrerna späddes med 4g/L fiber vattensuspension. 6,3 vol% isopropanol sattes till suspensionen som en radikalfångare för att förhindra sidoreaktioner. Bägaren täcktes med aluminiumfolie för att minimera radikaliserings och sidoreaktioner och för att undvika fotolys av perjodatsaltet. Reaktionerna varierades med olika tid och temperatur och stoppades genom avfiltrering av natriumperjodatet, följt av genomtvättning med avjoniserat vatten [17] [3].

3.3 Reduktion av DAC till DALc

1,0 g oxiderat cellulosaprov sattes till 1,0 g natriumborhydrid i 50 ml avjoniserat vatten. Reaktionsblandningen omrördes vid 4 grader Celsius över natten eller i 2 timmar. Reduktionsreaktionen stoppades genom avfiltrering av natriumborhydriden, följt av genomtvättning med avjoniserat vatten. [25] [24]

3.4 Förvaring/hantering av prover

Proverna förvarades i lufttåta plasburkar för att undvika torkning och hornifiering. De förvarades i rumstemperatur.

3.5 Datainsamling

3.5.1 Torrhaltsbestämning

IR35 moisture analyzer användes för att mäta torrhalten i materialet. Med torrhalten kan den torra massan beräknas vilket gör analyserna mer tillförlitliga.

3.5.2 Titrering - bestämning av aldehydinnehåll

0,1g av oxiderad cellulosa tillsattes till en 0,25M lösning av hydroxylaminhydroklorid. Lösningen justerades till pH 4 vid behov och reaktionsblandningen omrördes i två timmar. Reaktionen stoppades genom att

fibrerna filtrerades följt av tvättning med avjoniserat vatten, både filtrat och fiber sparades till titrering. Fibrerna torrhhaltsbestämdes till beräkning.

Filtratet titrerades till det initiala pHt med hjälp av potentiometrisk titrering och 0.01M NaOH användes som titrator. En titreringskurva konstruerades och ERC värdet, den första derivatan av titreringskurvan användes till beräkning av oxidationsgraden.

Tre prover av fibrerna vägdes till 0.02g vardera. 40µl av 0.5M NaCl tillsattes till de tre proverna för att säkerställa ledningsförmåga och 19.60ml milli q vatten. Blandningen omrördes över natten. De tre proverna titrerades med hjälp av potentiometrisk titrering och 0.25µl tillsattes för att sänka till pH 3, 0.01M NaOH användes som titrator. En titreringskurva konstruerades och ERC värdet, den första derivatan av titreringskurvan användes till beräkning.

Källor: Gunnars powerpoint och paper. Savannahs paper.

3.5.2.1 Matematisk metod till bestämning av aldehydinnehåll

Vid behandlingen med hydroxylamin*HCl motsvarar två fästa aminer två saltsyramolekyler, se figur 10. Saltsyran sänker pH-värdet på lösningen och genom att titrera lösningen med NaOH tillbaka till initiala pH-värdet kan vi räkna ut hur många aminer som fäst sig på aldehyderna, alltså hur stor oxidationsgrad vi fått.

Metod för filtratet (oxim titrering):

$$n_{HCl} = n_{NaOH} = C_{NaOH} \times V_{NaOH, start\ pH}$$

$$Aldehydinnehåll \left(\frac{mmol}{g} \right) = \frac{n_{NaOH}}{m_{Cellulosa}}$$

$$DO\% = \frac{Aldehydinnehåll \left(\frac{mmol}{g} \right)}{12,5 \left(\frac{mmol}{g} \right)} \times 100$$

Där 12,5 är aldehydinnehållet motsvarande till 100% oxiderad cellulosa [26].

Metod för fibrer (fiber titrering) är likadan som för oximtitreringen förutom att volymen NaOH vid högsta ERC-värdet användes istället.

3.5.3 FTIR-spektroskopi

Cellulosaproverna torkades i ugn över natten i 60 grader vid analysering av FTIR. Våglängden under FTIR skedde från 4000cm⁻¹ till 400cm⁻¹ med en upplösning på 4 cm⁻¹ och 16 skanningar per sekund. Värdena på intensiteten och våglängderna plottades i Excel.

4. Resultat

Med FTIR spektroskopi kontrollerades det att förändringar hos materialet hade skett och genom titrering hur mycket av materialet som oxiderats.

4.1 FTIR-spektroskopi

I följande avsnitt presenteras FTIR-spektran från DAC och DAlc där startmaterialet BKP används som referens. Tabell 1 redovisar hur de olika proverna som användes till FTIR-analysen har blivit behandlade. I det sista avsnittet förekommer det förstorat område av de specifika topparna som är relevanta för detta projekt.

Tabell 1 Data från prover som undersöktes till FTIR

Prov	Svällningsmedel	Tid (min) Svällning	Tid Oxidation	Temperatur (°C) Oxidation	Tid (h) reduktion
A	NaHCO ₃	30	18h 40min	20	2
B	NaHCO ₃	45	19h	30	2
C	NaHCO ₃	20	18h	20	17.5
D	NaHCO ₃	35	19h	50	Ej genomförd
E	NaOH (10 wt%)	45	17h	20	2
F	ZnCl ₂ (10wt%)	45	17h	20	2
Stor batch	NaHCO ₃	30	22h	45	Ej genomförd
2 veckor	NaHCO ₃	20	2 veckor	10	Ej genomförd
BKP	NaHCO ₃	30	Ej genomförd	Ej genomförd	Ej genomförd

4.1.1 Oxidation

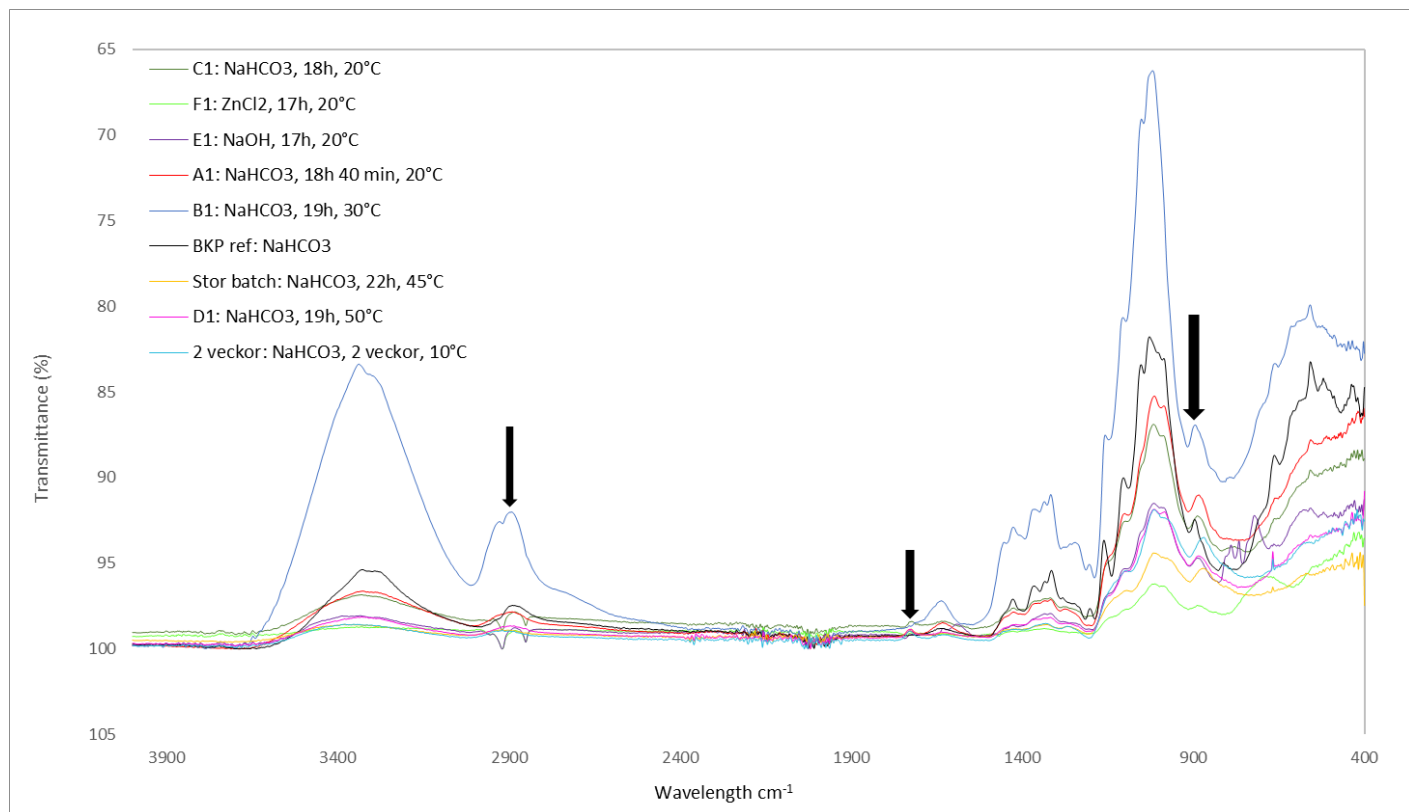
FTIR-spektroskopi genomfördes på svälld och oxiderad cellulosa DAC (se figur 12) där resultatet på hela spektrumet redovisas med 8 olika prover inklusive BKP som referens. I avsnitt 4.1.3 redovisas förstorat områden där de specifika våglängder som identifierar strukturerna på aldehyder.

Vid 1000cm⁻¹ där en stark topp visas, visar detta C-O-C bindning vilket cellulosamolekylen innehåller mycket av. Samtliga prover visar sig ha denna topp, där B1 har starkare topp en BKP referens. De andra

proven har en tydlig och mindre topp än BKP. F1 med zinkklorid och 2 veckor har inte en lika stark topp som de andra.

Vid 3300cm^{-1} där en stark toppas visas, visar detta O-H bindning alltså alkoholer vilket en mindre topp jämfört med BKP ska ha minskat vid lyckad oxidering. Där kan man då alltså se att alla prover förutom B1 har en lägre topp. B har en intensiv topp vilket kan betyda att det innehåller mycket med vatten.

E1 för de båda topparna har en tydlig topp men inte lika stark som de andra proverna.



Figur 12 FTIR-spektroskopi för oxidation av cellulosa till DAC i området $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Till de olika proverna i figuren anges svällningsmedel, tid för oxidation och temperatur.

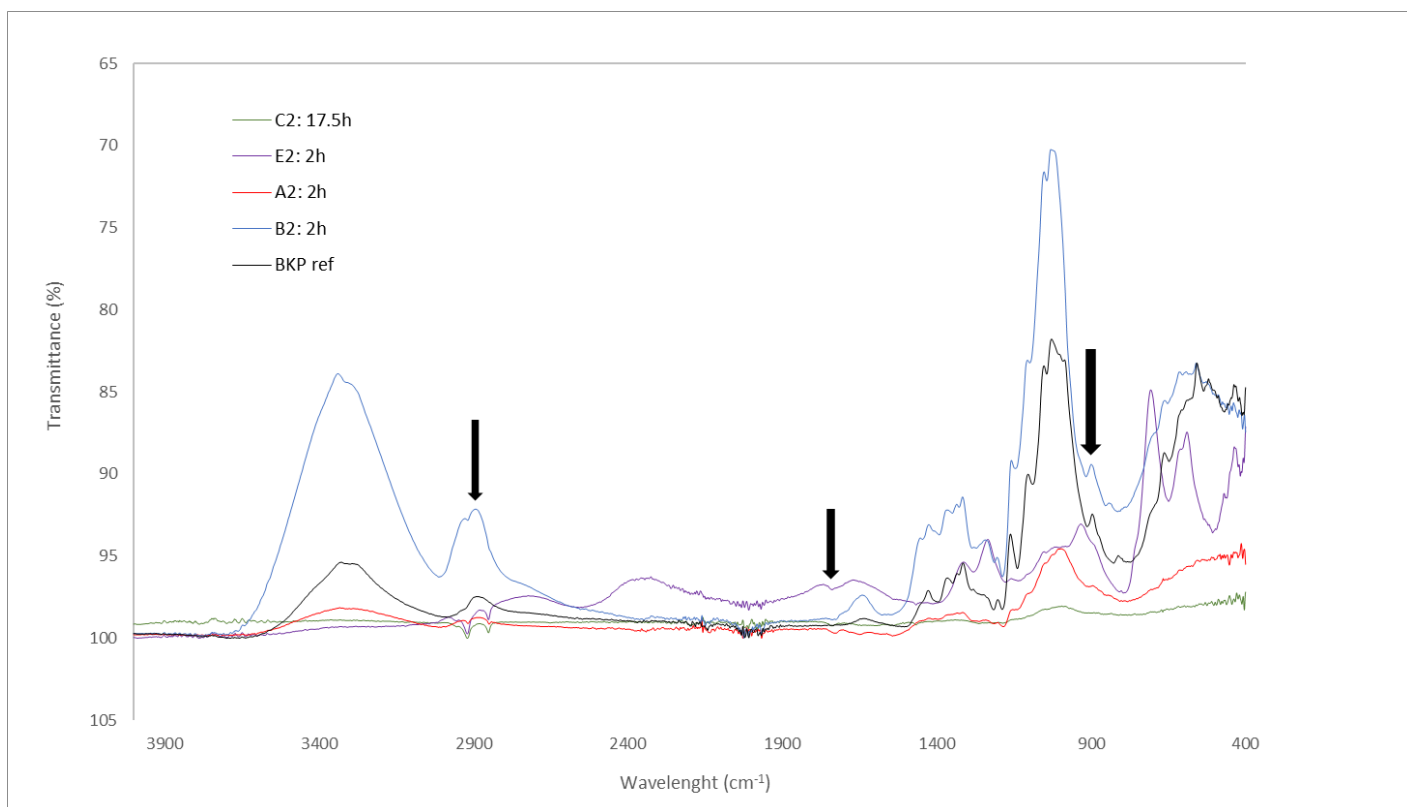
4.1.2 Reduktion

FTIR-spektroskopi genomfördes på DAC reducerad till DA1c (se figur 13) där resultatet på hela spektrumet redovisas med 5 olika prover inklusive BKP som referens. I avsnitt 4.1.3 redovisas förstorat områden där de specifika våglängder som identifierar strukturerna på aldehyder.

Notering att prov F inte redovisas, detta är på grund av att fibrerna löstes upp när en för stark syra tillsattes för att stoppa reduktionsreaktionen.

Vid 1000cm^{-1} där en stark topp visas, visar detta C-O-C bindning vilket cellulosamolekylen innehåller mycket av. B2 har en lika stark topp och starkare topp än BKP vilket visades samma vid oxideringen. E2 har inte topp vid detta spektrum. A2 har en tydlig topp men inte lika stark som vid oxidering. C2 har ingen topp vid detta spektrum, vilket C1 hade vid oxidering.

Vid 3300cm^{-1} där en stark toppas visas har B2 en lika stark topp och starkare topp än BKP vilket visades samma vid oxidering. A2 topp har minskat jämför med oxidering. Både C2 och E2 har ingen topp alls.

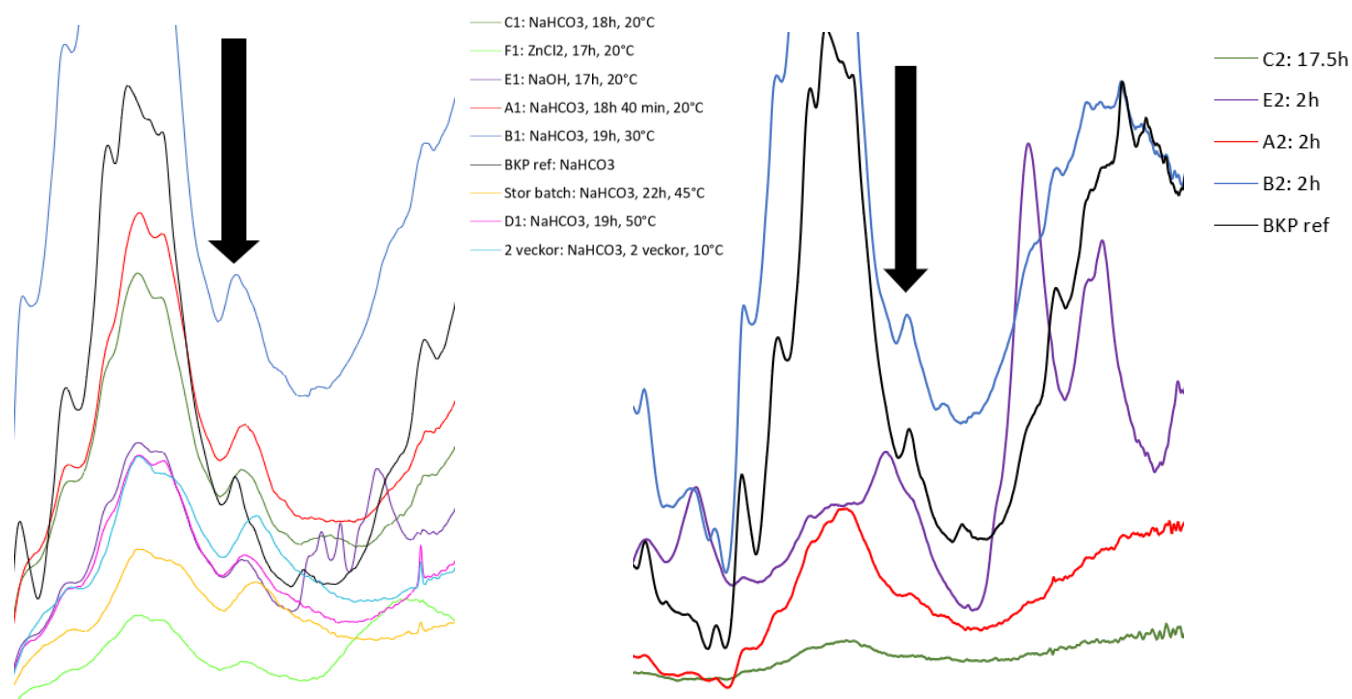


Figur 13 FTIR-spektroskopi för reduktion av DAC till DAlc i området 400-4000cm⁻¹. Till de olika proverna i figuren anges tid för reduktion.

4.1.3 Jämförelse med oxidation och reduktion

Förstorat område där de specifika våglängderna 880, 1730 och 2880 cm^{-1} som identifierar strukturerna på aldehyderna visas för både oxidation och reduktion för jämförelse och bättre karaktärisering.

I figur 14 (oxidation) syns det att samtliga prover har en topp vid 800 cm^{-1} med liten topp hos F1 där zinkklorid användes som svällningsmedel. I jämförelse med figur 15 (reduktion) kan man se att hos A1, E1 och C1 att toppen vid det spektrumet inte är lika tydlig längre, finns en tveksamhet om E2 har en topp vid detta spektrum. B1 har det inte skett lika stor förändring och är inte lika intensiv så någon typ förändring har skett. B1 har det inte skett lika stor förändring och är inte lika intensiv så någon typ förändring har skett.

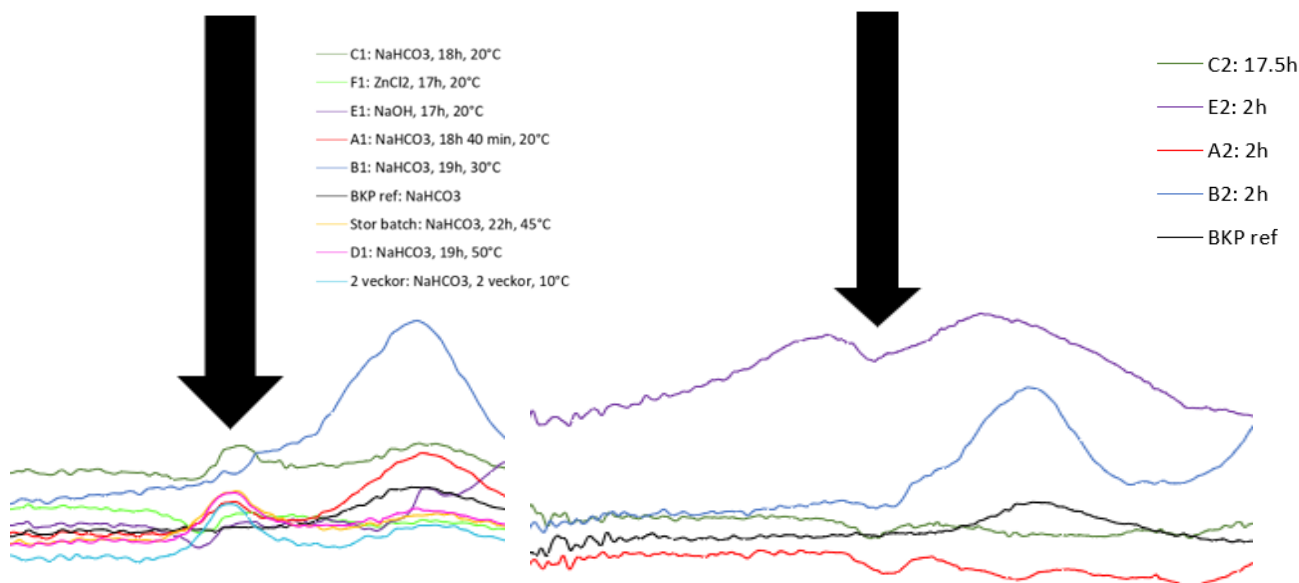


Figur 14 Förstorat område av FTIR från figur 12, Figur 15 Förstorat område av FTIR från figur 13, oxidation vid våglängd 880 cm^{-1} , hemiacetaler reduktion vid våglängd 880 cm^{-1} , hemiacetaler.

Då aldehyderna inte är lika självklara att läsa av i ett FTIR-spektrum är det svårt att tolka resultat men hos C1, A1, D1, 2 veckor och stor batch syns svaga toppar i figur 17 vilket kan ha resulterat att aldehyder har bildats. Med jämförelse med figur 16 kan man se att det har skett en tydlig förändring hos C1 och A1 där den svaga toppen inte syns längre.

Inte lika självklara toppar hos B1, F1 och E1 och därför ingen jämförelse görs.

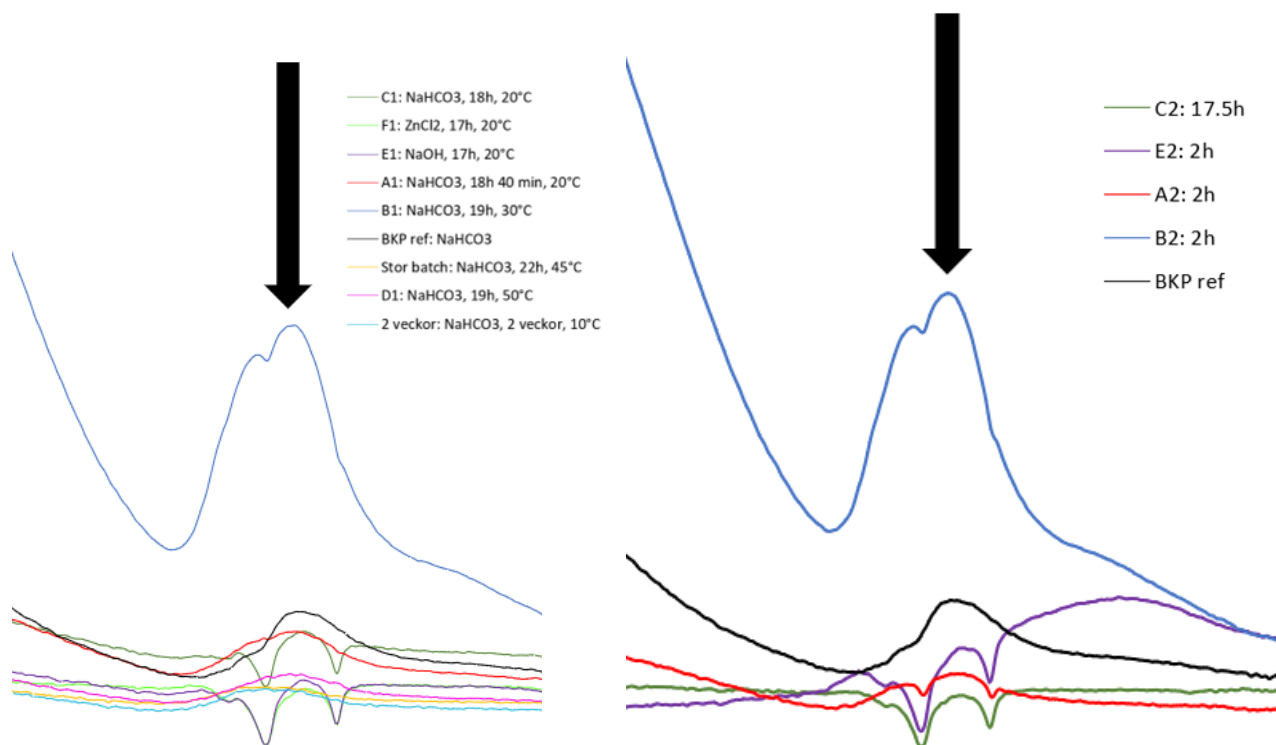
Vid detta spektrum kan man även se toppen vid vatten 1640cm^{-1} där man kan se att B1 och B2 har en tydlig topp vid detta spektrum. A1 har även en topp men den är inte synlig i figur 16.



Figur 16 Förstorat område av FTIR från figur 12, oxidation vid våglängd 1730cm^{-1} , aldehyder

Figur 17 Förstorat område av FTIR från figur 13, reduktion vid våglängd 1730cm^{-1} , aldehyder

I figur 19 Ser man tydliga toppar hos samtliga proven. Prov B1 och B2 har en stor topp, ännu högre än BKP referens. Topparna hos C och E har inte topparna förändras från oxidation till reduktion. Prov A har förändrats men inte lika mycket.



Figur 19 Förstorat område av FTIR från figur 12, oxidation vid våglängd 2880 cm^{-1} , C-H bindning

reduktion vid våglängd 2880 cm^{-1} , C-H bindning

4.2 Titration - determination of aldehyde content

In the following section, results from titration, determination of aldehyde content from DAC. Two tables are shown from oxim-titration and titration of fibers.

Table 2: Results from oxim-titration and reaction conditions during oxidation

Prov	Aldehydinnehåll mmol/g	DO%	Tid oxidering	Temperatur oxidering (°C)
D1.1	1,66	13,26	3h	55
D1.2	1,77	14,16	3h	55
Stor batch	6,81	54,48	22h	45
2 veckor	2,72	21,78	2 veckor	10

Table 3: Results from titration of fibers and reaction conditions during oxidation

Prov	Aldehydinnehåll mmol/g	DO %	Tid oxidering	Temperatur oxidering (°C)
A1	1,41	11,25	19h	20
B1	3,27	26,14	19h	30
D1	1,38	11,02	19h	50
2 veckor	0,64	5,11	2 veckor	10
Stor batch	2,42	19,33	22h	45
BKP	1,24	9,89	0	0

5. Diskussion

Från resultaten kan vi se oxiderad och reducerad cellulosa från toppar på FTIR-spektra. Oxidationsgraden har även analyserats med titrering och reaktionsförhållandenas påverkan diskuteras.

5.1 FTIR resultat

Figur 12 visar FTIR-spektroskopi från DAC. Vid lyckad oxidering ska det ha skett förändring hos molekylen vid topp 1730cm^{-1} vilket visar att det finns aldehydtopp hos molekylen, även skillnad hos hemiacetalerna i topp 880cm^{-1} och hos alkoholerna i topp 3300cm^{-1} . Från resultat kan man se att det finns en variation hos de olika proven och att det har skett någon typ av oxidation hos samtliga prover men inte alla av samma grad. I prov A, C, D, 2 veckor och stor batch tyder det att det finns aldehyder men inte hos de andra proverna. Det finns hemiacetaler hos samtliga prover där en topp visas. Ser också på figuren att samtliga prover förutom prov B har det skett en minskning av alkohol där topparna är mindre än hos BKP referensen, vilket kan betyda det har skett någon typ av oxidering hos de proverna dock är det värt att notera att på C6-position kan det fortfarande innehålla hydroxylgrupper vilket gör att det fortfarande ska finnas en topp och detta gör det på samtliga förutom då prov B. Topparna har olika intensitet och kan betyda att de har oxiderat olika mycket, det är dock värt att notera att denna analysmetod används främst för att bestämma kvantitativa prov vilket är därför en titrering är nödvändig för detta projekt. Utifrån FTIR-spektroskopi har det därför skett bäst oxidering hos prov A, C, D, 2 veckor och stor batch.

Figur 13 visar FTIR-spektroskopi från DALc. Vid lyckad reducering ska det ha skett förändring hos molekylen vid topp 1730cm^{-1} , där toppen från aldehyden har minskat vilket toppen från DALc ska ha försvunnit och även en förändring vid topp 880cm^{-1} , hemiacetalerna. En högre topp vid 3300cm^{-1} ska också ha skett. Från resultatet finns det även här variation hos de olika proverna. Prov B har toppar som är mycket högre än BKP referens och är därför svårt att tyda resultat. De aldehyder som verkar ha bildats från prov A och C har försvunnit/minskat vilket gör att aldehyden har reducerats. Hemiacetalerna har förändrats hos samtliga prover. Det syns bara en tydlig topp hos alkoholgrupperna i prov A och för prov C kan den långa reduktionstiden ha orsakat att det har lett till fler biprodukter som har stört under reaktionen och därav syns inte alkoholgrupperna. Utifrån FTIR-spektroskopi har det skett bäst reducering hos prov A.

Om man kollar på strukturen på cellulosan och hänvisar till topparna 2880cm^{-1} och 1000cm^{-1} . Då ser man att det förekommer förändring i C-H bindningar hos samtliga prover vilket kan betyda att det har skett en kemisk modifiering. C-O-C bindning har prov A endast en topp vid reduktion och där resten av proverna har denna topp försvunnit vilket betyder att det har skett någon typ av förändring hos de andra proverna men att de inte fått den önskade produkten.

Prov B har toppar som är mycket högre än BKP referens och det verkar som att den innehåller mycket med vatten och inte torkats tillräckligt. Toppen vid 1640cm^{-1} tyder på att cellulosan hos proven har absorberat vatten vilket man kan se tydligt att prov B har gjort och detta kan då ha förändrat strukturen och ytegenskaperna hos cellulosan. Därför är det viktigt att tvätta och torka cellulosan på rätt sätt så att strukturen på cellulosan inte ändras för mycket, detta tas upp i avsnitt 2.2 där fiberhornifikation har en stor betydelse på strukturen på cellulosan.

En annan möjlighet är att använda en annan typ av svällningsmetod eller sänka koncentrationen av zinkklorid för att då kunna få en bättre tillgänglighet på cellulosastrukturen. Då vi använt never-dried cellulosa och det har lägre kristallinitet kan det därmed finnas en risk att zinkklorid har varit för stark för just den typen av cellulosa.

5.2 Titring

Det förekom komplikationer och svårigheter vid titring av cellulosan. Som beskrivs i avsnitt 2.7 så är denna metod tidskrävande och att grafen till titringskurvan behöver en början vid lågt pH och ett slut vid högt. Fibrerna hade ett pH på ungefär 6 efter att de hade omrörts vilket gjorde att HCl behövdes tillsättas för att få en bra kurva där ERC kunde avläsas. Fibrerna fick också olika struktur vid olika behandling vilket gjorde att fibrerna lade sig på olika sätt och ibland blev det svårt att titrera då titringsmetoden krävde att fibrerna skulle röra sig fritt i lösningen. Det fanns en plan att bestämma oxidationsgraden på det reducerade materialet men tiden räckte in till och vid några av proverna blev det en struktur som liknade gelé vilket gjorde det svårt att väga cellulosan och ingen torrhalt kunde då bestämmas. På grund av bland annat detta problem användes filtratet för att bestämma oxidationsgraden, då behövdes ingen hänsyn över hur fibrerna var i lösningen.

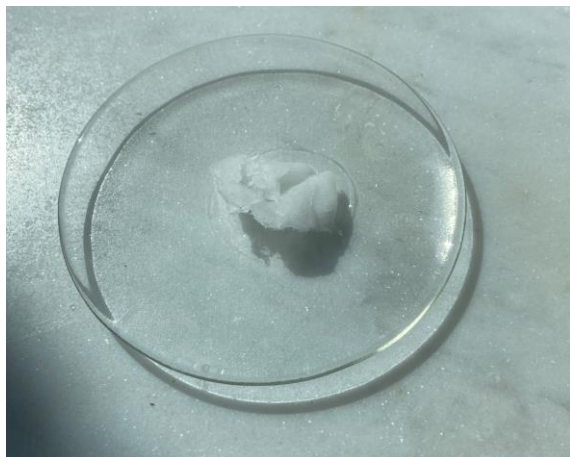
En jämförelse mellan tabell 2 och 3 visar på att de olika titringsmetoderna inte gav samma resultat. Detta kan visas genom att jämföra proverna D1, 2 veckor och stor batch mellan tabellerna. Vi har valt att förlita oss mer på oximtitreringen, tabell 2, för våra resultat då den metoden används flitigt i de artiklar vi läst om DAC.

Oximtitreringen var dock en väldigt tidskrävande process till användning av en potentiometrisk titring för att få en hög noggrannhet, en analys kunde pågå i en hel arbetsdag. Om vi skulle gjort om projektet hade vi använd oss av en traditionell titringsmetod med byrett och indikator för att kunna analysera fler prover. Detta hade såklart gett oss en lägre noggrannhet men vi hade kunnat experimentera mer med reaktionsbetingelserna.

Fanns även andra metoder att mäta hur mycket perjordat som konsumerats i reaktionen för att bestämma oxidationsgraden. Vi valde att inte använda oss av den metoden då den inte är särskilt noggrann och kan vara missvisande [24].

5.3 Materialegenskaper

Test av materialegenskaper hos fibrerna hanns tyvärr inte med. Vi testade att påbörja ett dragtest där man använder enskilda fibrer men våra fibrer var alldeles för korta för att göra testet. Vi kan dock dra lite slutsatser från hur våra material såg ut och kändes efter olika behandling. Generellt så blev fibrerna endast mer fluffiga efter svällning och ingen indikation på ett mer flexibelt material kunde urskiljas, vilket man kan se i figur 20, 22 och 24. Efter oxidering så blev fibrerna generellt mer sammanhängande och lite mer gummiaktiga, detta kan man se i figur 21, 23 och 25. Efter reduktionen kunde vi urskilja mycket mer gummiaktiga material som även ibland blev geléaktiga efter några dagars förvaring i plastburkarna, speciellt blev reduktion på 2 veckor oxidation (se figur 25) geléaktig. Detta kan vara en indikation på att DALc är det mest lämpliga materialet att extrudera.



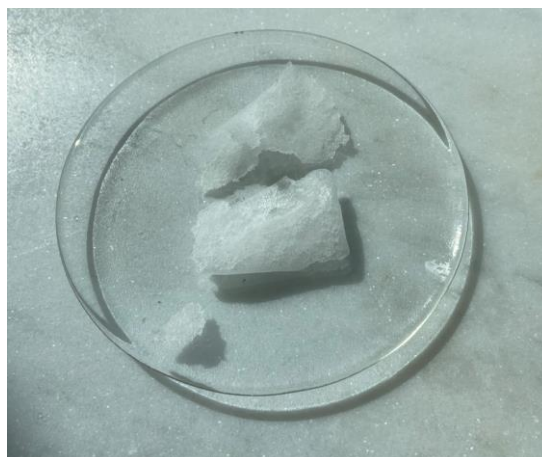
Figur 20 Oxidation prov A



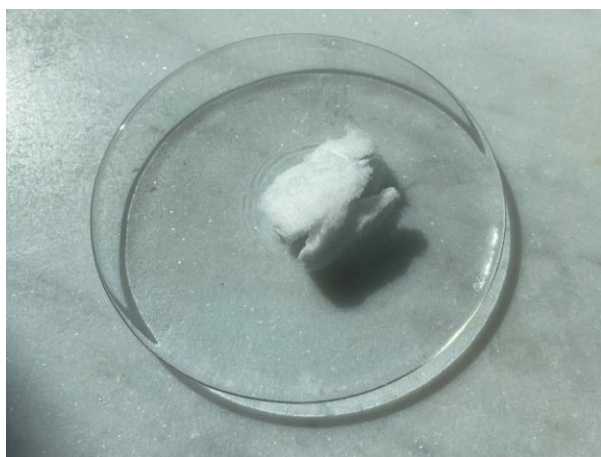
Figur 21 Reduktion prov A



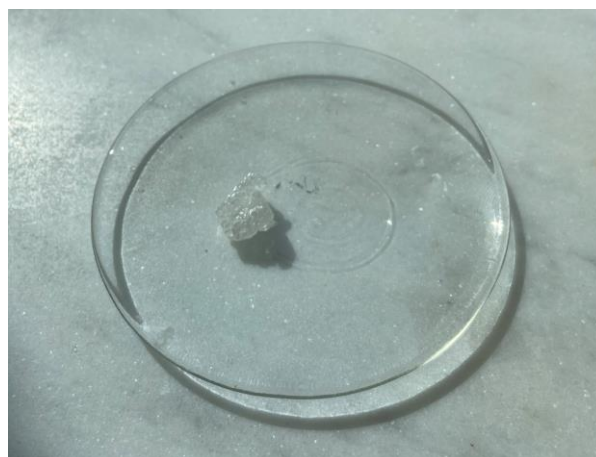
Figur 22 Oxidation prov B



Figur 23 Reduktion prov B



Figur 24 Oxidation prov med 2 veckor oxidation



Figur 25 Reduktion på 2 veckor oxidation

5.3 Reaktionsförhållandens påverkan

Från resultaten i tabell 2 kan vi argumentera för att reaktionstiden har en stor påverkan på hur hög oxidationsgraden blir. Provet som oxiderades i två veckor i kylskåp fick en högre oxidationsgrad än proverna som oxiderades i tre timmar vid 55°C även fast en högre temperatur borde ha en positiv påverkan. Provet som vi kallar för stor batch resulterade i den högsta oxidationsgraden på 54,48% vilket motsvarar ett aldehydinnehåll på 6,8 mmol/g. Detta räknas som högt enligt en källa som skrivit flera artiklar om oxidation av cellulosa [26]. Det kan antyda att en högre temperatur har en positiv påverkan på oxidationen vid en längre reaktionstid. Problemet med natriumperjodat som oxidationsmedel är att det inte klarar av temperaturer över 55°C då det kan orsaka radikalreaktioner samt nedbrytning av perjodaten så med just temperaturen är man ganska begränsad.

Vi kan spekulera och säga att oxidationsgraden skulle blivit ännu högre om reaktionen fick gå i två veckor på samma temperatur som för stora batchen men det är inget vi vet säkert. Men långa reaktionstider är något man vill undvika ifall processen skulle användas i industrin.

Ett annat sätt att påverka oxidationsgraden skulle kunna vara att experimentera mer med svällningsmedlet då mer svällning ökar tillgängligheten för oxidationsmedlet till cellulosastrukturen. Vi testade tre olika svällningsmedel och det som funkade bäst var natriumkarbonat. Vi provade zinkklorid vilket gav cellulosan en geléaktig struktur efter oxidation vilket kan tyda på att det bröt ner cellulosastrukturen lite för mycket.

Vid reducering av DAC till DALc uppkom ibland problem. Vid reducering av den stora batchen så löstes i princip alla fibrer upp direkt de kom i kontakt med borhydridlösningen. Detta kanske kan bero på att oxidationsgraden var för hög och att för lite av cellulösans naturliga struktur fanns kvar. Som nämnt i 2.4 kan perjodat överoxidera cellulosan och klyva de inre länkarna och reducera ändarna på glukopyranosringarna vilket kan ha orsakat den stora batchen. Resultatet efter reducering blev att nästan allt material var upplöst förutom några strängar som kan ses i figur 26. Även prov C löstes upp av borhydridlösningen och där kunde inga fibrer återhämtas.



Figur 26 Reducering av stora batchen

5.4 Fortsatta studier och förbättringsområden

För framtida studier och få en bättre förståelse för DAC och DALc finns det flera möjligheter att testa inom detta område, detta för att skapa en bättre bild och slutsats hur DAC och DALc påverkas av olika parametrar. Förslag på möjligheter:

- Undersöka en annan typ av cellulosa om inte kommer från träd för att undersöka hur polymerisationsgrad, längd, på cellulosapolymeren påverkar egenskaperna.
- Då cellulosa inte är termoplastiskt hade det varit intressant att undersöka dess materialegenskaper och då undersöka om det kan användas som olika material. Testa brottgränsen då det visar sig att brottgränsen kommer att öka hos naturlig cellulosa jämfört med syntetisk cellulosa.
- Använda någon annan typ av oxideringsmedel än natriumperjodat för att då undersöka andra medel för att oxidera cellulosa och se om detta medel ger en högre oxideringsgrad. Även för att exempelvis kunna minska på kostnader
- Undersöka om det går att kunna återvinna natriumperjodat för att då kunna minska på den påverkan det har för miljön.
- Använda någon annan typ av reduceringsmedel än natriumborhydrid för att då undersöka andra medel för att reducera cellulosa och se om detta medel gör en högre reduceringsgrad.
- Göra ett test på antändningstemperaturen på cellulosan för att då kunna ta reda på om cellulosan är tillämplig till material som har en risk för brandfara, exempelvis batterier.

- Undersöka ytterligare svällningsmetoder för att kunna undersöka om fibrerna har fått annan typ av förändring i deras materialegenskaper.
- Undersöka om en canizzaro reaktion, en reaktion med två aldehyder, den ena oxideras till en karboxlatjon och den andra reduceras till en alkohol ger högre oxidationsgrad och en påverkan hos strukturen på fibrerna.

6.Slutsats

Både oxidering av cellulosa till DAC och reducering till DAlc var lyckade enligt FTIR-spektra i 4.1. Till vilken grad cellulosan blev oxiderad analyserades med titrering där den högsta oxidationsgraden hamnade på 54,48%, vilket är en hög oxidationsgrad, vilket är den som kallas stor batch. Vilket gav ett resultat på FTIR-spektroskopi att det genomförts en oxidering och verkar vara det som oxiderades bäst. Detta kan därför resultera i att hög temperatur är gynnsam för oxideringsreaktionen. Dock under reduceringen av stor batch visade det sig att fibrerna hade helt löst upp sig vilket inte visar på en lyckad reaktion. Där kan det nämnas att det verkade som att endast ett prov av FTIR-spektroskopin har reducerats med avseende dock på alla prover inte har analyserats av FTIR.

Det har konstaterat att olika parametrar av cellulosa har en påverkan på hur bra cellulosa oxiderar och reducerar och där svällningsmedlet har stor betydelse på strukturen på cellulosafibrerna. Detta kan man då se under reaktionen där zinkklorid användes. Vid för hög grad av svällningsmedel verkar det ha begränsat cellulosafibrerna att kunna interagera med andra föreningar. Materialegenskaper har också påverkats av olika parametrar där strukturen på cellulosan har resulterat i en geléaktig struktur.

Syftet med arbetet är att kemiskt modifiera cellulosafibrer genom oxidation för att tillverka dialdehydcellulosa samt undersöka vilka parametrar som är mest gynnsamma för att få en hög oxidationsgrad. Även reducering till dialkoholcellulosa och båda dessas materialegenskaper skall undersökas. Detta har inte projektet uppnått i den grad som hoppades på och därmed bör en utökad och större studie att genomföras där framför allt materialegenskaper hos cellulosan bör göras för att få ett kvantitativt och kvalitativt resultat.

Källförteckningar

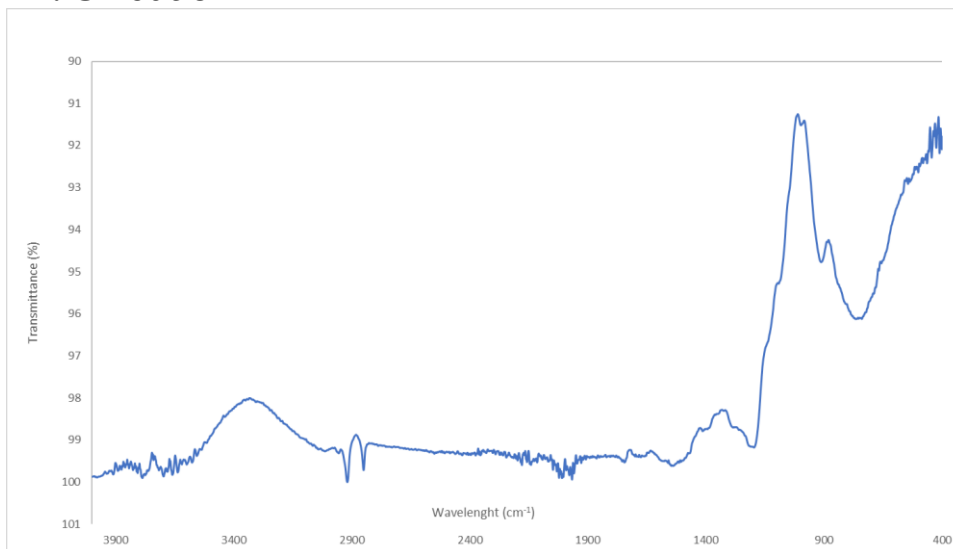
- [1 M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhatia and A. K. Mohanty, "Biobased plastics and
] bionanocomposites: Current status and future opportunities,," *Volume 38, Issues 10–11*, pp. 1653-
1689, 2013.
- [2 B. Imre, L. García, P. Debora and F. Vilaplana, "Reactive compatibilization of plant polysaccharides
] and biobased polymers: Review on current strategies, expectations and reality," *Carbohydrate
Polymers*, vol. 209, pp. 20-37, 2019.
- [3 E. Höglund, "Production of Dialdehyde Cellulose and Periodate Regeneration: Towards feasible
] oxidation processes," Karlstad Universitet, Karlstad, 2015.
- [4 D. Chen and T. G. M. van de Ven, "Morphological changes of sterically stabilized nanocrystalline
] cellulose after periodate oxidation," *Cellulose*, no. 23, pp. 1051-1059, 2016.
- [5 L. Parker, "National Geographic," National Geographic, 7 juni 2019. [Online]. Available:
] <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/plastic-pollution>. [Accessed 19 maj
2023].
- [6 Okänd, "WWF," WWF, 13 April 2022. [Online]. Available:
] <https://www.wwf.se/skog/varlden/skog-och-klimatforandringar/>. [Accessed 19 Maj 2023].
- [7 Unknown, "UN," United Nations, [Online]. Available:
] <https://www.un.org/sustainabledevelopment/biodiversity/>. [Accessed 19 Maj 2023].
- [8 N. C. f. B. Information, "PubChem Compound Summary for CID 23667635, Sodium periodate,"
] PubChem, [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-periodate>.
[Accessed 19 Maj 2023].
- [9 H. Liimatainen, J. Sirviö, H. Pajari, O. Hormi and J. Niinimäki, "Regeneration and Recycling of
] Aqueous Periodate Solution in Dialdehyde Cellulose Production," *Journal of Wood Chemistry and
Technology*, no. 4, pp. 258-266, 2013.
- [1 N. C. f. B. Information, "PubChem Compound Summary for CID 4311764, Sodium borohydride,"
0] PubChem, [Online]. Available: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-
borohydride](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-borohydride). [Accessed 19 Maj 2023].
- [1 M. Mleziva and J. Wang, "10.23 - Paper," *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, vol. 10, pp.
1] 397-410, 2012.
- [1 A. Brandt, J. Gräsvik, J. Hallett and T. Welton, "Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic
2] liquids," *Green Chem.*, vol. 15, pp. 550-583, 2013.
- [1 National encyklopedin, "NE," [Online]. Available:
3] <https://www.ne.se/uppslagsverk/bild/fotografi/cellv%C3%A4gg>. [Accessed 19 Maj 2023].
- [1 C. Ophardt, "Cellulose," LibreTexts, 2003. [Online]. Available:
4] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Biologica
l_Chemistry\)/Carbohydrates/Polysaccharides/Cellulose](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Supplemental_Modules_(Biological_Chemistry)/Carbohydrates/Polysaccharides/Cellulose). [Accessed 19 Maj 2023].
- [1 M. Jakob, A. Raj Mahendran, W. Gindl-Altmutter and P. Bliem, "The strength and stiffness of
5] oriented wood and cellulose-fibre materials: A review," *Progress in Materials Science*, vol. 125,
2022.
- [1 A. Fornari, M. Rossi, D. Rocco and M. Leonardo, "Cellulose Nanomaterials," Scholarly Community
6] Encyclopedia, 20 December 2022. [Online]. Available: <https://encyclopedia.pub/entry/38961>.
[Accessed 19 Maj 2023].

- [1 V. López Durán, P. Larsson and L. Wågberg, "On the relationship between fibre composition and
7] material properties following periodate oxidation and borohydride reduction of lignocellulosic
fibres," *Cellulose*, vol. 23, p. 3495–3510, 2016.
- [1 A. A. Karpukhin, S. E. Panicheva, T. V. Kuznetsova and A. A. Kalinichev, "FLEXIBLE
8] THERMOPLASTIC CELLULOSE ETHER COMPOSITES," *Fibre Chemistry*, vol. 48, pp. 212-216, 2016.
- [1 H. Miyake, Y. Gotoh and Y. Ohkoshi, "Tensile Properties of Wet Cellulose," *Polymer Journal*, vol. 32,
9] pp. 29-32, 2000.
- [2 J. G. M. Fernandes Diniz and J. Castro, "Hornification—its origin and interpretation in wood pulps,"
0] *Wood Science and Technology*, vol. 37, pp. 489-494, 2004.
- [2 W. Mo, K. Chen, X. Yang, F. Kong, J. Liu and B. Li, "Elucidating the hornification mechanism of
1] cellulosic fibers during the process of thermal drying," *Carbohydrate Polymers*, vol. 289, 2022.
- [2 M. Spinu, N. Dos Santos, N. Le Moigne and e. al., "How does the never-dried state influence the
2] swelling and dissolution of cellulose fibres in aqueous solvent?," *Cellulose*, vol. 18, pp. 247-256,
2011.
- [2 Y. Wang, S. Yao, C. Jia, P. Chen and H. Song, "Swelling behaviors of natural cellulose in ionic liquid
3] aqueous solutions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 9, 2014.
- [2 M. Siller and E. Al, "Effects of periodate oxidation on cellulose polymorphs," *Cellulose*, vol. 22, p.
4] 2245–2261, 2015.
- [2 W. Kasai, T. Morooka and M. Ek, "Mechanical properties of films made from dialcohol cellulose
5] prepared by homogeneous periodate oxidation," *Cellulose*, vol. 21, p. 769–776, 2013.
- [2 A. Lucia, H. W. van Herwijnen, J. T. Oberlerchner, T. Rosenau and M. Beaumont, "Resource-Saving
6] Production of Dialdehyde Cellulose: Optimization of the Process at High Pulp Consistency,"
Chemsuschem, vol. 12, no. 20, pp. 4679-4684, 2019.
- [2 D. Peak, "FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY," in *Encyclopedia of Soils in the
7] Environment*, New York, Elsevier, 2005, pp. 80-85.
- [2 A. Hulanicki, M. Maj-Żurawska and S. Glab, "TITRIMETRY Potentiometry," in *Encyclopedia of
8] Analytical Science (Third Edition)*, Academic Press, 2013, pp. 121-128.
- [2 L. Wågberg and R. Hägglund, "Kinetics of Polyelectrolyte Adsorption on Cellulosic Fibers,"
9] *Langmuir*, vol. 17, pp. 1096-1103, 2001.

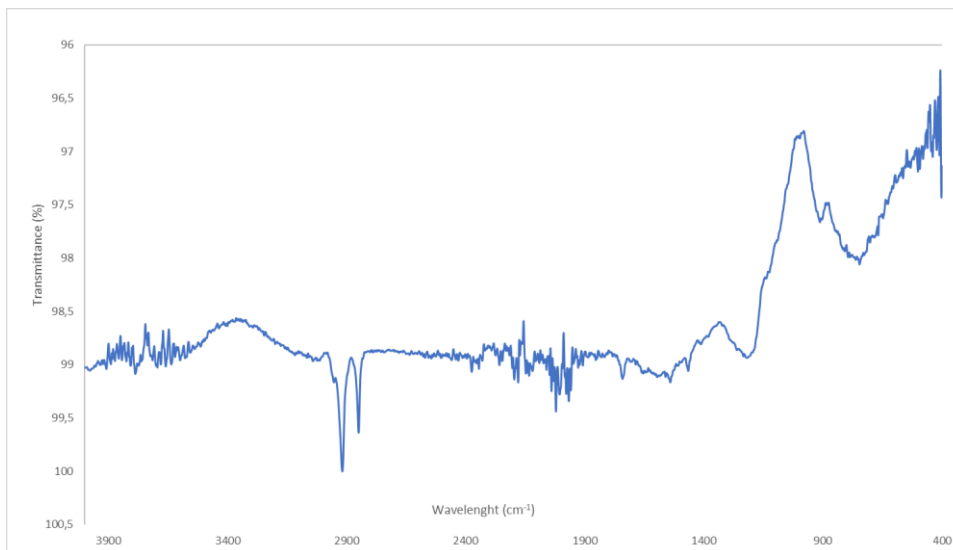
Bilagor

A. Mätningar från FTIR-spektroskopi

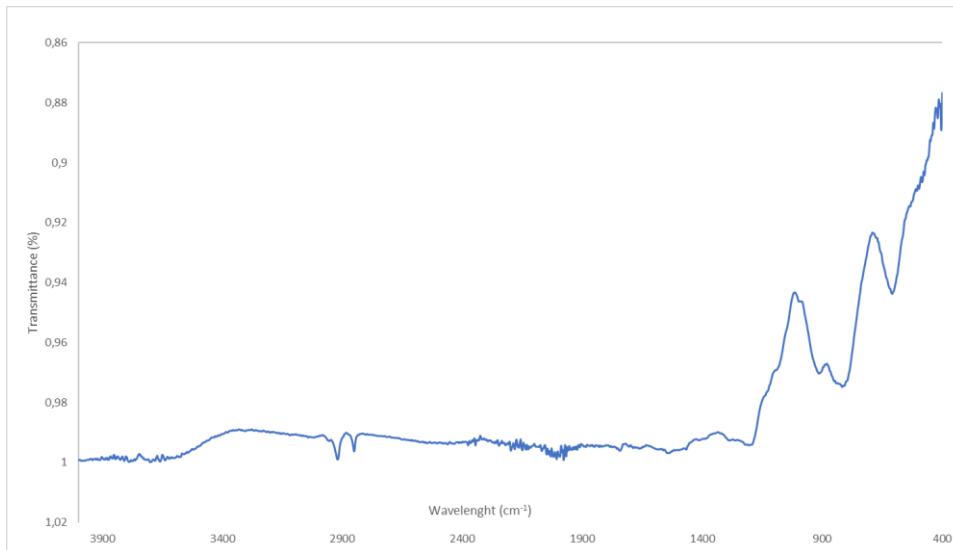
A1. Oxidation



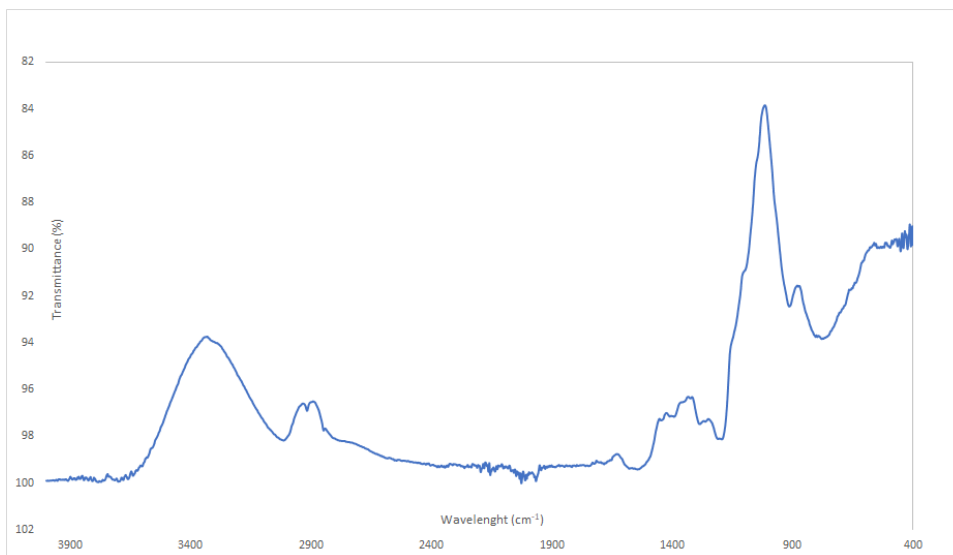
Figur 27 Prov 3, BKP, Svällningsmedel NaHCO₃, 17 timmar oxidation i rumstemperatur, x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



Figur 28 Prov 5, Mikrokristallin cellulosa, inget svällningsmedel, 21 timmar oxidation i rumstemperatur, x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde

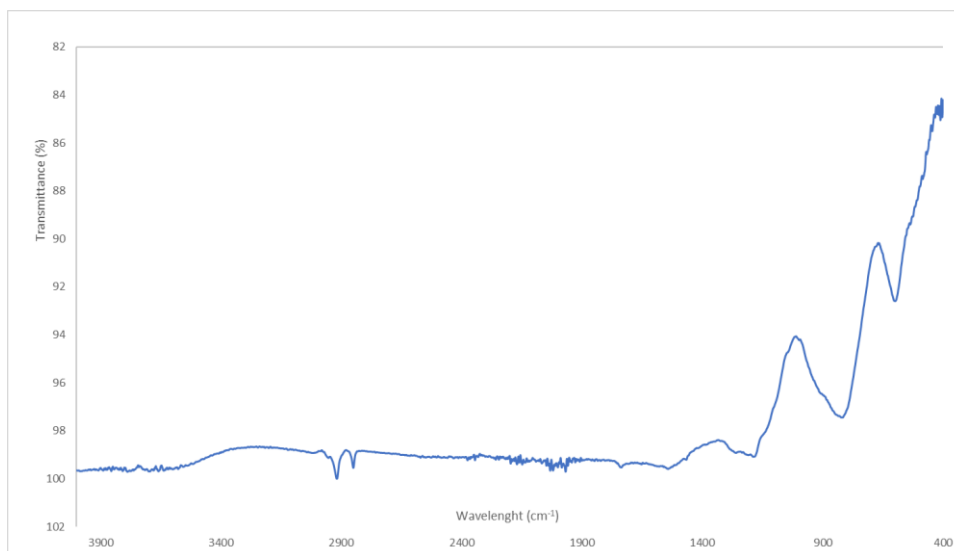


Figur 29 Prov 7, BKP, Svällningsmedel 30wt% zinkklorid, 17 timmar oxidation i rumstemperatur, x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde

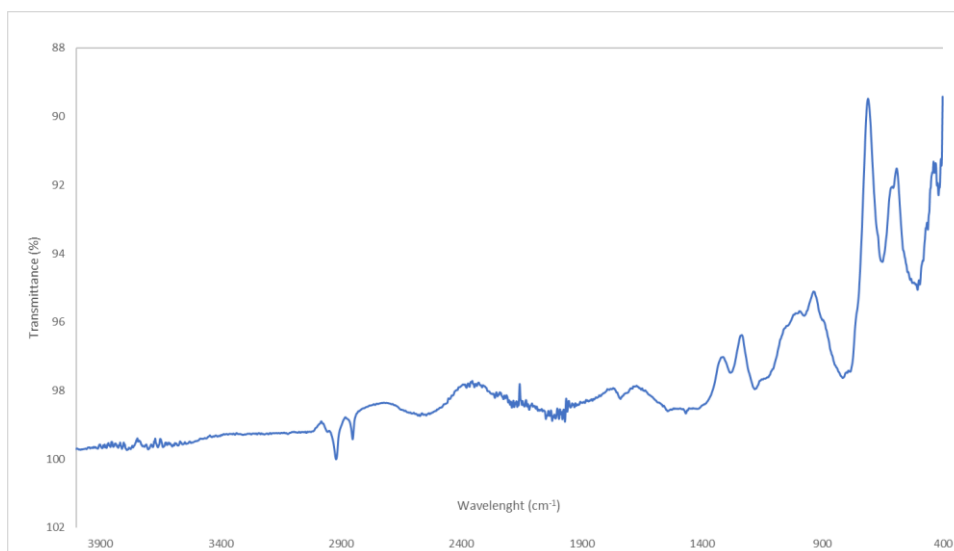


Figur 30 Prov C1, BKP, Svällningsmedel NaHCO₃, 19 timmar oxidation i 50 grader, x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde

A2. Reduktion



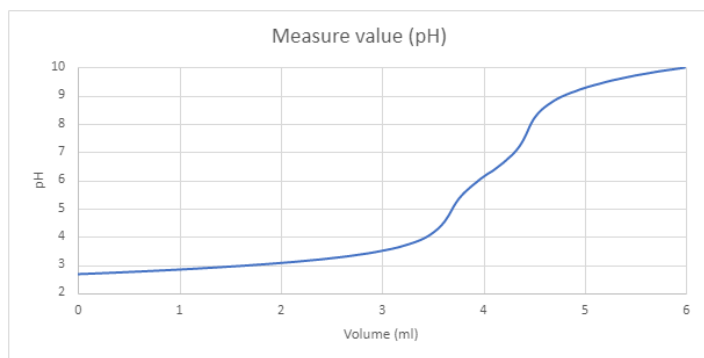
Figur 31 Prov 11, 2 timmar reduktion på prov 7, x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



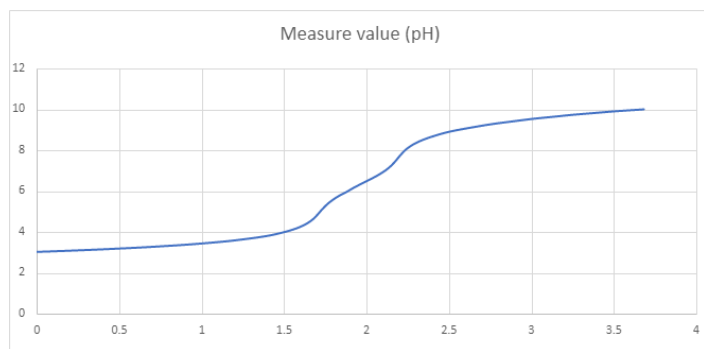
Figur 32 Prov 13, 2 timmar reduktion på BKP som oxiderats 17 timmar i rumstemperatur med 20wt% NaOH, x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde

B. Beräkning från titrering

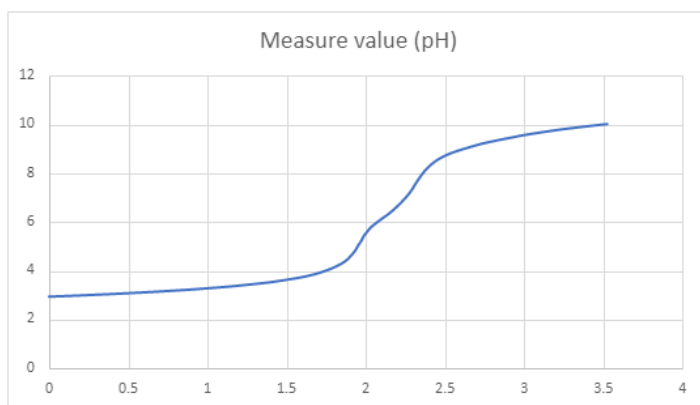
B1 Grafer



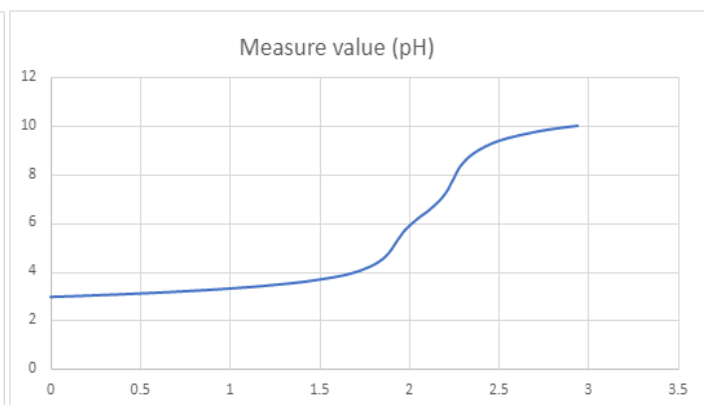
Figur 34 Titreringskurvor från B, prov 7 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



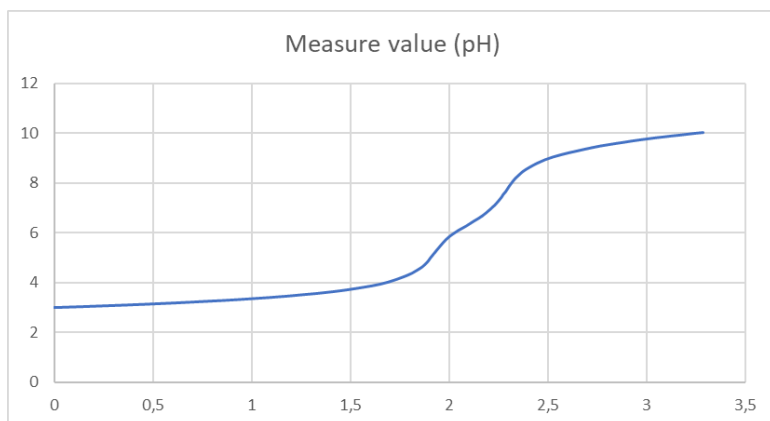
Figur 33 Titreringskurvor från B, prov 8 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



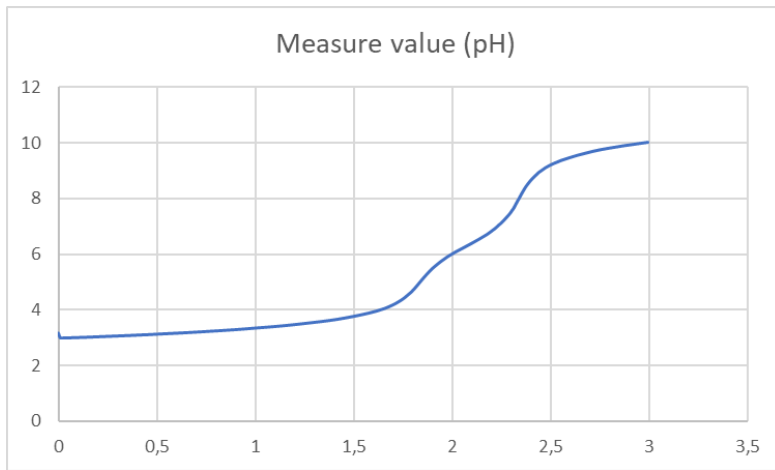
Figur 35 Titreringskurvor från BKP, prov 10 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



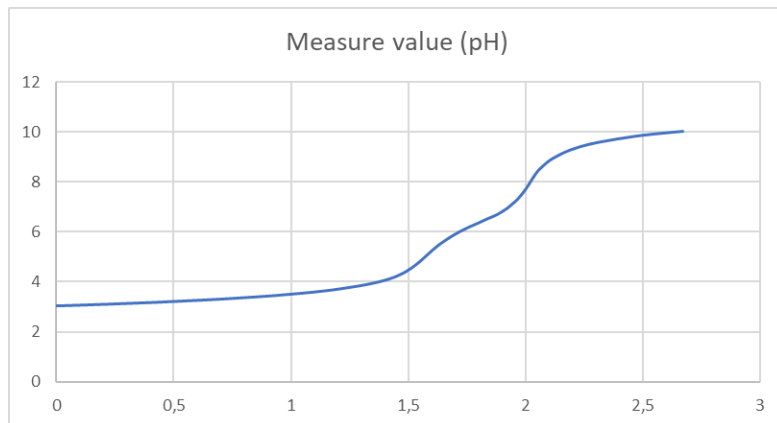
Figur 36 Titreringskurvor från BKP, prov 11 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



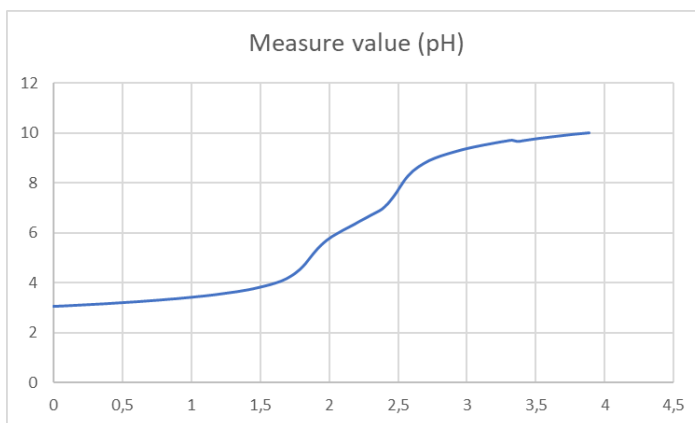
Figur 37 Titreringskurvor från BKP, prov 12 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



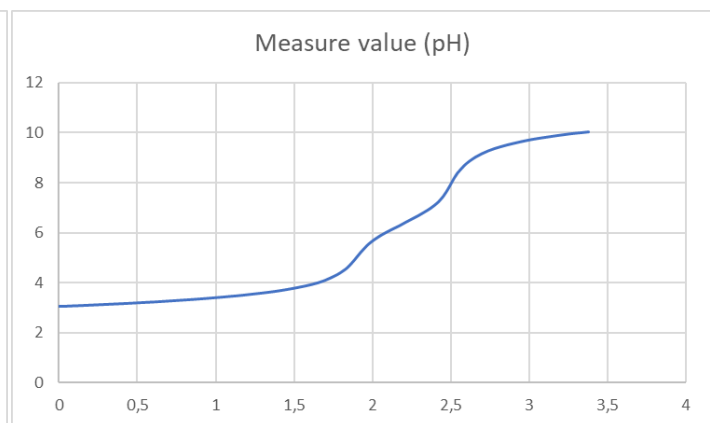
Figur 38 Prov 13, Titreringskurvor från A1, x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



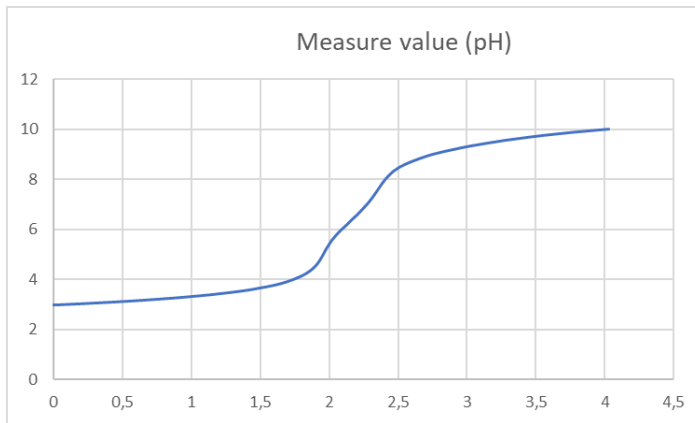
Figur 39 Prov 14, Titreringskurva från B1, x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



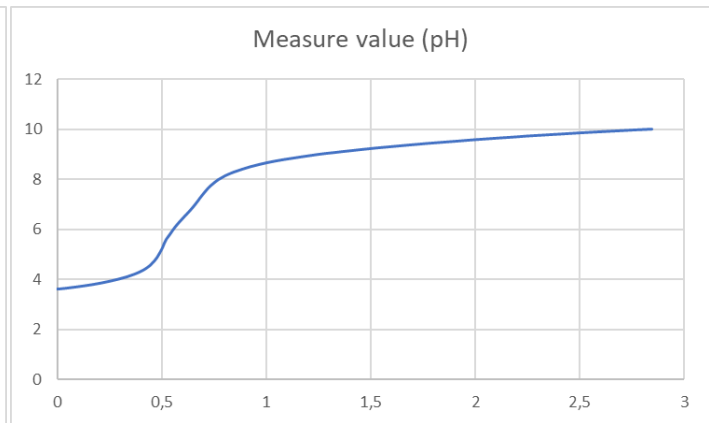
Figur 40 Titreringskurvor från D1, prov 15 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



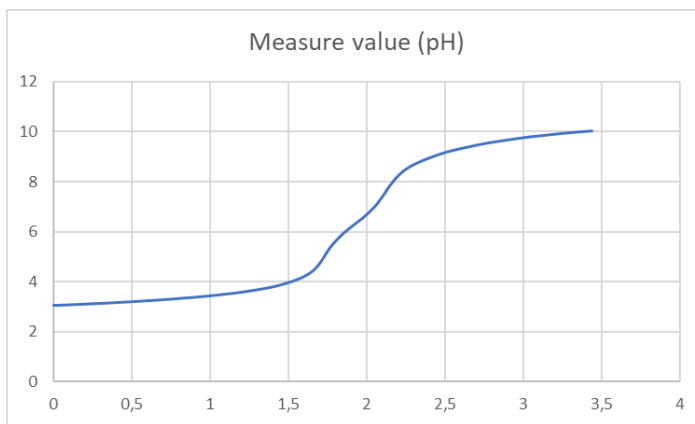
Figur 41 Titreringskurvor från D1.1, prov 17 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



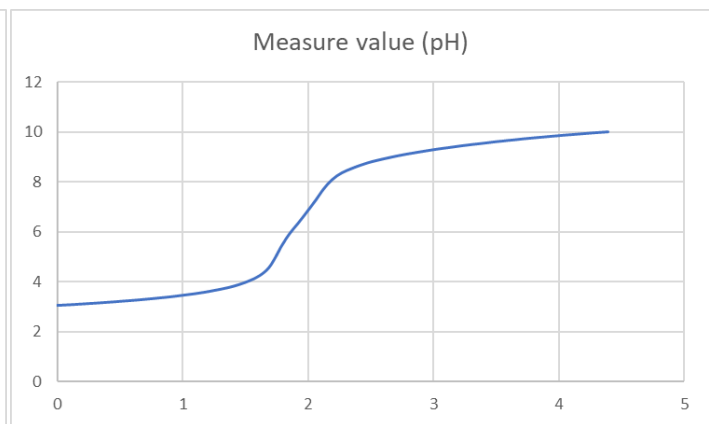
Figur 42 Titreringskurvor från 2 veckor, prov 18 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



Figur 43 Titreringskurvor från 2 veckor, prov 19 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



Figur 44 Titreringskurvor från stor batch, prov 20 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde



Figur 45 Titreringskurvor från stor batch, prov 21 där x-axeln visar antal volym och y-axeln visar pH-värde

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK
AVDELNING FÖR ORGANISK KEMI
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2023
www.chalmers.se



CHALMERS