



CHALMERS

Modifiering av cellulosamaterial med alkylketenedimer

En jämförande studie av reaktivitet hos BKP, MFC och CNC, samt hydrofobicitet hos bestrukna pappersark
Examensarbete inom högskoleingenjörsprogrammet kemiteknik

Nova Ohlin

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2026
www.chalmers.se

Sammanfattning

Alkylketenedimer (AKD) används inom pappersindustrin för att ge cellulosebaserade material vattenavvisande egenskaper, genom att reagera med hydroxylgrupper på cellulosans yta. I denna studie undersöktes hur olika cellulosamaterial, blekt kraftmassa (BKP), mikrofibrillerad cellulosa (MFC) och cellulosa nanokristaller (CNC), påverkar reaktiviteten med AKD. Studien undersökte även hur AKDs alkylkedjelängd, samt olika bestrykningsparametrar, påverkar hydrofobiciteten hos bestrukna pappersark.

Tre olika AKD-föreningar med alkylkedjor innehållande 3, 4 respektive 6 kolatomer syntetiserades och karakteriserades med ^1H NMR. Därefter modifierades olika cellulosamaterial genom gasfas och knådningsreaktioner. Modifieringen analyserades med FTIR-spektroskopi, och ett relativt AKD-index beräknades för att jämföra reaktionsgraden mellan proverna. Bestrukna pappersark analyserades även med FTIR och kontaktvinkelmätningar för att utvärdera hydrofobiciteten och ytegenskaper.

Resultaten visade att samtliga AKD-föreningar hade förväntad kemisk struktur och relativt hög renhet. FTIR-analysen visade signaler omkring 1730 cm^{-1} för samtliga modifierade prover, vilket indikerar att bildningen av β -ketoesterbindning mellan AKD och cellulosa skett. MFC uppvisade högst AKD-index och därmed högst reaktivitet, vilket sannolikt beror på materialets stora specifika ytarea och höga tillgänglighet av hydroxylgrupper. CNC gav däremot lägre AKD-index, vilket kan förklaras av dess höga kristallinitet och mer ordnade struktur. Knådningsreaktionerna gav generellt högre AKD-index än gasfas reaktionerna, vilket tyder på att bättre kontakt mellan AKD och cellulosa främjar reaktionen.

Vid bestrykning observerades endast små skillnader mellan AKD 3, AKD 4 och AKD 6, vilket antyder att de relativt korta alkylkedjorna gav begränsade skillnader i hydrofobicitet. Nordic-pappret gav de mest reproducerbara resultaten, medan de handgjorda arken absorberade vatten snabbt på grund av högre porositet. Resultaten visar även att papprets ytegenskaper och applicerad skiktjocklek påverkar hur AKD fördelas och reagerar på ytan.

Abstract

Alkyl ketene dimers (AKD) are widely used in the paper industry to impart hydrophobic properties to cellulose-based materials by reacting with hydroxyl groups on the cellulose surface. In this study, the reactivity between AKD and different cellulose materials, bleached kraft pulp (BKP), microfibrillated cellulose (MFC) and cellulose nanocrystals (CNC), was investigated. The influence of AKD alkyl chain length and different coating parameters on the hydrophobicity of coated paper sheets was also studied.

Three different AKD compounds containing alkyl chains with 3, 4, and 6 carbon atoms were synthesized and characterized using ^1H NMR. The cellulose materials were modified through gas phase and kneading reactions. The modifications were analysed using FTIR spectroscopy, and a relative AKD index was calculated to compare the degree of reaction between the samples. Coated paper sheets were further analysed using FTIR spectroscopy and contact angle measurements to evaluate hydrophobicity and surface properties.

The result showed that all synthesized AKD compounds had the expected chemical structure and relatively high purity. FTIR analyses revealed signals around 1730 cm^{-1} for all modified samples, indicating the formation of β -keto ester bonds between AKD and cellulose. MFC exhibited the highest AKD index and thus the highest reactivity, likely due to its large specific surface area and high availability of hydroxyl groups. CNC showed lower AKD indices, which may be explained by its high crystallinity and more ordered structure. Kneading reactions generally resulted in higher AKD indices than gas phase reactions, suggesting that improved contact between AKD and the cellulose surface promotes the reaction.

Only minor differences were observed between AKD 3, AKD 4 and AKD 6 during coating experiments, indicating that the relatively short alkyl chains provided limited differences in hydrophobicity. Nordic paper showed the most reproducible results, while the handmade sheets rapidly absorbed water due to their higher porosity. The results also indicate that paper surface properties and applied coating thickness influence how AKD is distributed and reacts on the surface.

Förord

Jag vill rikta ett stort tack till min examinator Gunnar Westman för hans stöd, engagemang och värdefulla vägledning under arbetets gång. Hans kunskap och erfarenhet har varit mycket betydelsefullt för projektets genomförande och för min förståelse av ämnet.

Jag vill även rikta ett stort tack till min handledare Jelka Feldhusen för hennes hjälp, stöd och engagemang under arbetet. Hennes vägledning har varit mycket värdefull genom hela projektet.

Jag vill också rikta ett varmt tack till Magnus Lestelius vid Karlstads universitet för hans stöd och generositet i samband med bestrykningsförsöken. Genom att ge tillgång till universitetets laborieutrustning och dela med sig av sin kunskap möjliggjorde han en viktig del av detta arbete.

Innehållsförteckning

1 INTRODUKTION	5
1.1 BAKGRUND.....	5
1.2 SYFTE.....	5
1.3 FRÅGESTÄLLNINGAR.....	5
2 TEORI	6
2.1 ALKYLKETENEDIMER – AKD.....	6
2.2 CELLULOSA.....	6
2.2.1 Blekt kraftmassa – BKP.....	7
2.2.2 Mikrofibrillerad cellulosa – MFC.....	8
2.2.3 Cellulosa nanokristaller – CNC.....	8
2.2.4 Ark för bestrykning.....	8
2.2.5 Modifiering med AKD av olika cellulosa material.....	9
2.3 NMR.....	10
2.4 FTIR.....	10
2.5 KONTAKTVINKEL.....	10
3 METOD	11
3.1 SYNTES AV AKD.....	11
3.2 REAKTION MED OLIKA CELLULOSAMATERIAL.....	11
3.2.1 Gasfas reaktion med AKD 3.....	11
3.2.2 Knådningsreaktion med AKD 3.....	11
3.2.3 Gasfas reaktion med AKD 4.....	12
3.2.4 knådningsreaktion med AKD 4.....	12
3.2.5 Bestrykning.....	12
3.3 BERÄKNING AV AKD-INDEX.....	13
3.4 ANALYSMETODER.....	13
3.4.1 NMR.....	14
3.4.2 FTIR.....	14
3.4.3 Kontaktvinkel.....	14
4 RESULTAT	15
4.1 SYNTES AV AKD.....	15
4.2 REAKTIONER MED OLIKA CELLULOSAMATERIAL.....	17
4.2.1 AKD 3.....	17
4.2.2 AKD 4.....	18
4.2.3 Jämförelse och AKD-index.....	19
4.3 BESTRYKNING.....	20
4.3.1 Kontaktvinkel.....	23
5 DISKUSSION	25
5.1 REAKTIVITET MELLAN AKD OCH OLIKA CELLULOSAMATERIAL.....	25
5.2 HYDROFOBICITET HOS BESTRUKNA PAPPERSARK.....	26
5.3 FRAMTIDA FORSKNING.....	27
6 SLUTSATS	28
REFERENSLISTA	29
BILAGOR	31

1 Introduktion

1.1 Bakgrund

Alkylketenedimer (AKD) är ett vanligt storingsmedel inom pappersindustrin och används för att ge cellulosebaserade material vattenavvisande egenskaper. Genom att reagera med hydroxylgrupper på cellulosans yta bildar AKD kovalenta β -ketoesterbindningar, vilket minskar materialets förmåga att absorbera vatten och andra vätskor. Denna hydrofobisering är avgörande för att förbättra pappers egenskaper, såsom dimensionsstabilitet, tryckbarhet och motståndskraft mot fukt. AKD används idag i stor skala vid tillverkning av exempelvis förpackningsmaterial, skrivpapper och kartong [1,2].

Intresset för att studera reaktioner mellan AKD och olika cellulosamaterial, såsom blekt kraftmassa (BKP), mikrofibrillerad cellulosa (MFC) och cellulosa nanokristaller (CNC), har ökat i takt med utvecklingen av nya biobaserade material. Dessa material skiljer sig åt i struktur, ytarea, kristallinitet och tillgänglighet av hydroxylgrupper, vilket kan påverka hur AKD adsorberas och reagerar med ytan. BKP representerar den konventionella fiberråvaran som används inom pappersindustrin, medan MFC och CNC har större specifik ytarea och används i avancerade material med höga krav på mekaniska och barriärsrelaterade egenskaper [3, 4].

Genom att jämföra hur AKD interagerar med dessa cellulosamaterial kan man få en bättre förståelse för hur materialets struktur påverkar graden av hydrofobisering. Denna kunskap är viktig för att optimera användningen av AKD i både traditionella pappersprocesser och i utvecklingen av nya funktionella och hållbara material, där effektiv vattenresistens är en central egenskap.

1.2 Syfte

Syftet med denna studie är att undersöka hur olika cellulosamaterial, såsom blekt kraftmassa (BKP), mikrofibrillerad cellulosa (MFC) och cellulosa nanokristaller (CNC) påverkar reaktiviteten med AKD. Studien syftar även till att undersöka hur AKDs alkylkedjelängd samt olika bestrykningsparametrar, såsom papperstyp och applicerad skiktjocklek, påverkar hydrofobiciteten hos bestrukna pappersark.

1.3 Frågeställningar

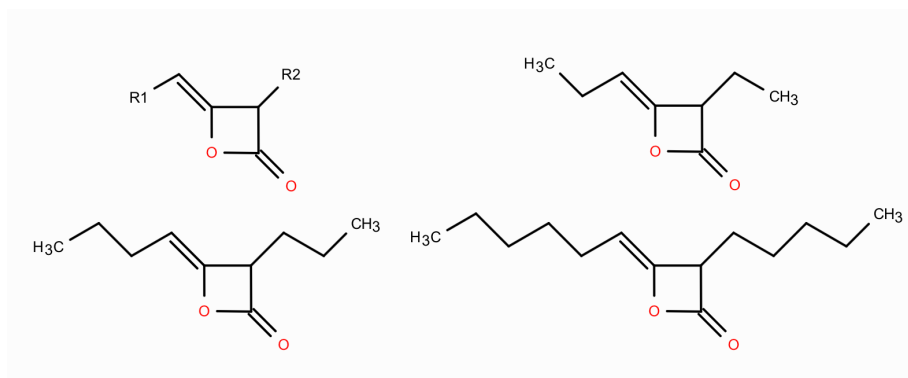
Hur påverkar olika cellulosamaterial (BKP_{LE}, MFC och CNC) reaktiviteten mellan cellulosa och alkylketenedimer (AKD)?

Hur påverkar AKDs alkylkedjelängd, papperstyp och applicerad skiktjocklek hydrofobiciteten hos bestrukna pappersark?

2 Teori

2.1 Alkylketenedimer – AKD

Alkylketenedimerer (AKD) är en reaktiv organiska förening som kännetecknas av en fyraledad laktonring, kopplad till två långa alkylkedjor. I denna studie används AKD-molekyler med alkylkedjor innehållande 3,4 respektive 6 kolatomer, som visas i figur 1, för att undersöka hur kedjelängden påverkar materialets egenskaper. Strukturen ger upphov till både reaktivitet och hydrofoba egenskaper. Alkylkedjorna gör molekylerna opolära och hydrofoba, medan laktonringen är kemiskt reaktiv och kan genomgå ringöppning i närvaro av nukleofiler [5].

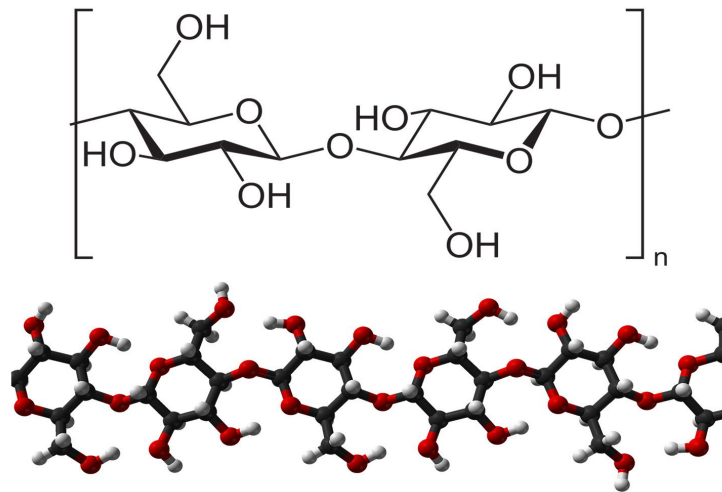


Figur 1: Generell kemisk struktur för AKD, samt de AKD-föreningar som används i studien innehållande alkylkedjor med 3,4 respektive 6 kolatomer. R₁ och R₂ representerar alkylkedjorna.

AKD används ofta som storingsmedel (sizing) i pappersindustrin för att modifiera cellulosebaserade material och ge dem vattenavvisande egenskaper. Storing innebär att ett kemiskt ämne tillsätts för att minska materialets benägenhet att absorbera vatten eller andra vätskor. Hydrofobiciteten och reaktiviteten hos AKD beror på alkylkedjornas längd, där längre kedjor ger ökad hydrofobicitet men samtidigt minskar reaktiviteten och spridningsförmågan, medan kortare kedjor generellt är mer reaktiva men ger lägre hydrofobicitet [1,2].

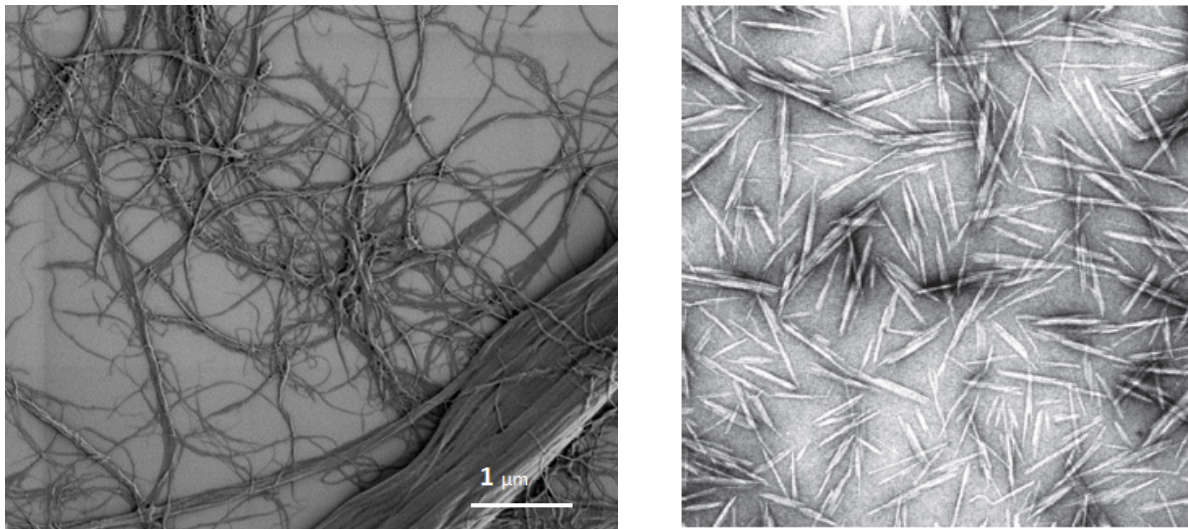
2.2 Cellulosa

Cellulosa är den vanligaste organiska polymeren i naturen och återfinns huvudsakligen i växternas cellväggar, där den tillsammans med hemicellulosa och lignin bidrar till stark struktur [6]. Den förekommer i varierande mängder i olika växtbaserade material såsom trä, halm och bambu. En särskilt hög grad av cellulosa återfinns i bomulls fibrer, vilka kan bestå av mer än 90% cellulosa [7]. Cellulosa består av en grundläggande kemisk struktur, som visas i figur 2, där cellobios fungerar som en repeterande enhet i kedjan. Cellobios byggs upp av två anhydroglukosenheter (AGU), som är den minsta byggstenen i strukturen, och binds genom β -1,4-glykosidbindning. Varje AGU har tre hydroxylgrupper, som är centrala för cellulosaens egenskaper, eftersom de kan skapa vätebindningar som är avgörande för materialets egenskaper. [6, 7, 8]



Figur 2: Cellulosas kemiska struktur [9]

Cellulosa kan förekomma i olika strukturella former med varierande grad av fibrillering, kristallinitet och ytarea, vilket påverkar dess egenskaper. Blekt kraftmassa (BKP) består av fibrer i mikrometerskala, mikrofibrillerad cellulosa (MFC) består av fibriller med diametrar i nano- till mikrometerskala, medan cellulosa nanokristaller (CNC) utgörs av stavformiga partiklar med dimensioner i nanometerskala. [11, 3]



Figur 3: Visar elektronmikroskopibilder av MFC (vänster) och CNC (höger) [3]

2.2.1 Blekt kraftmassa – BKP

BKP är en cellulosarik produkt som produceras i stora mängder inom massa- och pappersindustrin. Den produceras till stor del genom sulfatprocessen, där träflis behandlas med starkt alkaliska kemikalier för att lösa upp och avlägsna en stor del av ligninet. Efter det bleks cellulosafibrerna, vanligtvis med oxidativa kemikalier, för att ytterligare reducera lignininnehållet och öka massans ljushet. Den färdiga blekta massan, BKP, består huvudsakligen av cellulosafibrer, men innehåller fortfarande hemicellulosa och en mycket låg halt av lignin, och används som råmaterial i pappersindustrin och vidareförädling till cellulosabaserade material [4, 10].

2.2.2 Mikrofibrillerad cellulosa – MFC

MFC framställs vanligtvis från cellulosarika råmaterial, där BKP är den vanligaste utgångspunkten [11]. Produktionen sker genom mekanisk fibrillering av cellulosafibrer, ofta via homogenisering, slipning eller liknande processer, ibland i kombination med kemiska eller enzymatiska förbehandlingsprocesser för att underlätta nedbrytningen av fiberstrukturen [11]. Kemiskt består MFC av cellulosa som innehåller både kristallina och amorfa regioner, vilket ger materialet en heterogen struktur. De långa, tunna fibrillerna bildar ett sammanhängande nätverk med hög ytarea och stark vätebindning mellan fibrerna, vilket bidrar till materialets höga mekaniska styrka och viskositet [3, 11].

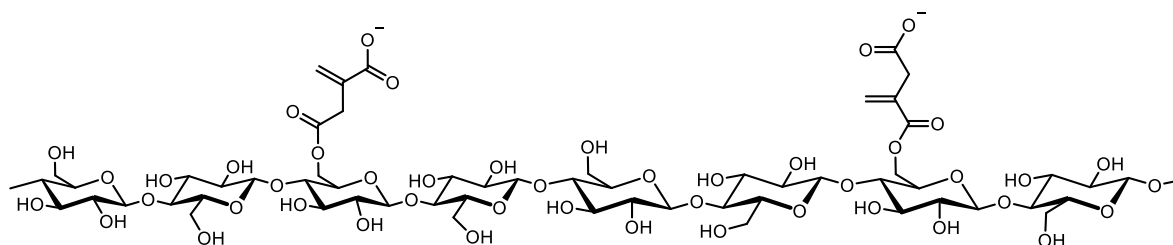
2.2.3 Cellulosa nanokristaller – CNC

CNC framställs vanligen genom syranedbrytning av cellulosa, där de amorfa delarna selektivt hydrolyseras bort och endast de kristallina segmenten återstår. Kemiskt består CNC nästan enbart av ordnade cellulosakedjor i kristallin struktur, vilket ger materialet hög styvhet och låg viskositet jämfört med MFC. CNC har även stor ytarea, jämfört med BKP, som gör den mer reaktiv. Till skillnad från vanlig BKP så har CNC stor ytarea, som gör den mer reaktiv [3, 12].

Olika syror kan användas vid hydrolysen, vilket påverkar vilka funktionella grupper som introduceras på CNC-ytan. Exempelvis ger hydrolysis med svavelsyra upphov till sulfater på ytan, vilket ger CNC en negativ ytladdning och förbättrad dispersionsstabilitet i vatten. Andra syror, såsom saltsyra, ger i stället färre laddade ytgrupper och därmed andra materialegenskaper. [12]

2.2.4 Ark för bestrykning

De ark som används för bestrykning är referensark av nordisk kraftmassa, handgjorda ark av blekt kraftmassa (BKP), och förestringmodifierade BKP-ark, vars kemiska struktur visas i figur 4. I den förestringmodifierade massan har itakonsyragrupper kovalent bundits till fiberytan genom esterifiering. Modifieringen introducerar karboxylfunktionalitet på cellulosafibrerna och förändrar därmed ytan kemiska egenskaper. Innan förestring genomfördes ett vätskebyte av BKP för att minska vattenhalten, eftersom esterifieringsreaktionen kräver förhållanden med låg vattenhalt för att kunna ske effektivt. Graden av förestring är 0.35 ± 0.01 mmol itakonsyra/g fibrer. [13]



Figur 4: BKP fibrer med itakonater grupper fäst via C6 hydroxylgruppen.

Eftersom arken framställdes under neutrala betingelser förekommer itakonsyragrupperna huvudsakligen i form av karboxylatgrupper, vilket ger fiberytan

en negativ laddning. Detta kan påverka materialets interaktioner med andra ämnen samt dess yt- och svällningsegenskaper.

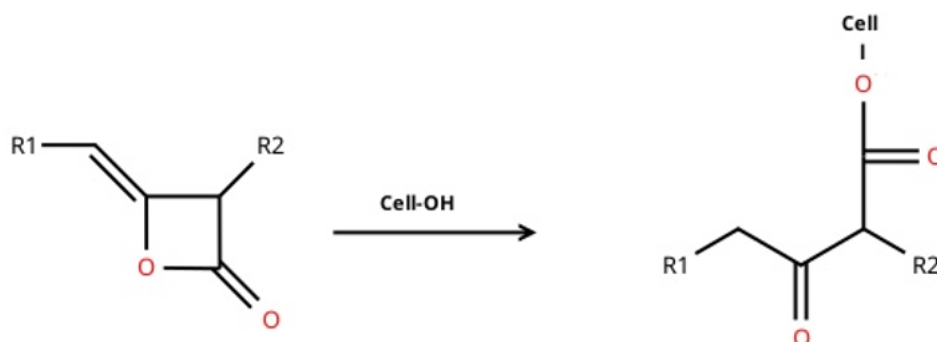
Utöver de handgjorda arken användes ett kommersiellt papper från Nordic Paper med en ytvikt på 50 g/m² och en ytråhet på 200 ml/min. Pappret är relativt tunt och har en jämn och slät yta jämfört med de handgjorda arken, se tabell 1, vilket möjliggör en mer homogen applicering av AKD på ytan.

Tabell 1: Materialegenskaper för olika ark

	Nordic	Referens BKP _{LE}	Modifierad BKP _{LE}
Ytvikt (g/m ²)	50	61	57
Ytråhet (ml/min)	200	702	1408

2.2.5 Modifiering med AKD av olika cellulosa material

Vid modifiering av cellulosa med hydrofoba grupper, såsom AKD, skapas en kovalent bindning mellan AKD och cellulosans hydroxylgrupper. Mekanismen, som visas i figur 5, innebär att hydroxylgruppen attackerar den elektrofila laktonringen hos AKD, vilket leder till ringöppning och en β -ketoesterbindning bildas [5, 14]. Detta resulterar i att de hydrofoba alkylkedjorna orienteras ut från cellulosaytan och därmed ger materialet dess vattenavvisande egenskaper [14, 15].



Figur 5 : Reaktion mellan AKD och Cellulosa

Reaktiviteten mellan AKD och cellulosa förväntas variera mellan olika cellulosa material, såsom BKP, MFC och CNC. Skillnaden tros främst bero på variationen i specifik ytarea, kristallinitet, tillgänglighet av hydroxylgrupper och materialets morfologi. BKP består av relativt stora fibrer med lägre specifik ytarea, vilket innebär att en mindre andel hydroxylgrupper är tillgängliga för reaktion. MFC har en betydligt större ytarea och fler exponerade hydroxylgrupper, vilket kan öka möjligheten för AKD att adsorberas och reagera med ytan [3, 4]. CNC kännetecknas av mycket hög kristallinitet och stor specifik ytarea, men den höga graden av ordning i strukturen kan samtidigt begränsa tillgängligheten och rörligheten hos hydroxylgrupperna [3, 12]. Dessa strukturella skillnader gör att både reaktionsgrad och den resulterande hydrofobiciteten kan skilja sig mellan materialen.

I denna studie används AKD med alkylkedjor innehållande 3,4 respektive 6 kolatomer. Eftersom dessa kedjor är relativt korta jämfört med kommersiellt använda AKD-

molekyler, förväntas de ge lägre hydrofobicitet, men samtidigt potentiellt påverka cellulosastrukturen genom att luckra upp eller störa packningen mellan fibriller och kristallina domäner. Skillnader i kedjelängd kan därför påverka både materialets struktur och graden av hydrofob modifiering.

2.3 NMR

^1H -NMR användes för att analysera provets kemiska struktur och sammansättning. Metoden bygger på att väteatomer i olika kemiska miljöer ger upphov till signaler vid olika positioner i ett spektrum. Dessa signaler kan användas för att få information om molekylens struktur och vilka ämnen som finns i provet [16].

2.4 FTIR

FTIR-spektroskopi är en analysmetod som används för att identifiera material baserat på deras infraröda absorptionsspektrum. Metoden bygger på att molekyler absorberar infraröd strålning vid specifika vågtal som är karakteristiska för deras kemiska bindning. Varje ämne ger därmed ett unikt spektrum, vilket möjliggör identifiering och analys av provets sammansättning.

2.5 Kontaktvinkel

Kontaktvinkelmätningar användes för att analysera provets ytegenskaper och dess vätkbarhet. Metoden bygger på att vinkeln mellan en vätskedroppe och materialytan mäts. Kontaktvinkeln ger information om hur lätt vätskan sprider sig över ytan och används för att bedöma ytans hydrofila eller hydrofoba egenskaper. En låg kontaktvinkel indikerar god vätning och en mer hydrofil yta, medan en hög kontaktvinkeln tyder på sämre vätning och mer hydrofob yta.

3 Metod

I denna studie genomfördes syntes av AKD med olika kolkedjelängder, som sedan läts reagera med olika former av cellulosa genom olika reaktionsmetoder. Därefter analyserades proverna med hjälp av relevanta spektroskopiska metoder.

3.1 Syntes av AKD

Som första steg syntetiserades två olika AKD föreningar genom reaktion mellan syraklorider och trietylamin i dietyleter. En lösning av trietylamin (2.0 g) i dietyleter (3 ml) tillsattes droppvis till en vial med syraklorid vid 0°C (isbad). Som syraklorid användes i detta fall propionylklorid (0.93 g, 10 mmol) och butyrylklorid (1.1 g, 10 mmol) i två separata vialer. Reaktionsblandningen värmdes till 50°C under omrörning i 2 timmar och fick därefter stå i rumstemperatur under omrörning med hjälp av en magnet i cirka 24 timmar.

En större sats av tre olika AKD framställdes enligt samma metod, där mängderna skalades upp till 40 mmol av respektive syraklorid i stället för 10 mmol. En lösning av trietylamin (4.0 g) i dietyleter (10 ml) tillsattes droppvis till vardera vial med propionylklorid (3.7 g, 40 mmol), butyrylklorid (4.3 g, 40 mmol) och hexanoylklorid (5.4 g, 40 mmol) vid 0°C under omrörning. Reaktionen utfördes därefter under samma temperatur- och tidsförhållande som innan.

3.2 Reaktion med olika cellulosa material

AKD som syntetiserats som ovan användes för att konjugera med olika former av cellulosa. De tre olika reaktionsmetoderna som användes i denna studie beskrivs nedan, med relevanta reaktionsförhållanden.

BKP som användes i denna studie var tvättade med etanol och acetonitril för lösningsmedelsutbyte (BKP_{LE}), i syfte att avlägsna kvarvarande vatten och därigenom förhindra att AKD reagerar med eller påverkas av fuktrester.

3.2.1 Gasfas reaktion med AKD 3

En gasfas reaktion mellan BKP_{LE} och AKD 3 genomfördes i ett slutet system för att möjliggöra exponering för reagensets ånga. Ett molförhållande på 1:1 mellan anhydroglukosenheter (AGU) i cellulosan och reagentet användes. Baserat på detta placerades 0,2g (0,123 mmol AGU) av vardera typ av cellulosa i vialer. Ekvivalent mängd AKD 3 beräknades till 0,137g (0,123 mmol), men med hänsyn till att reagentet inte var fullständigt rent användes 0,16 ml. AKD 3 placerades i botten av en vial, och ovanför reagentet placerades en plastbit som fungerade som stöd, varpå cellulosan lades. Detta säkerställde att cellulosan inte kom i direkt kontakt med vätskefasen utan exponerades för AKDs ånga. Vialen slöts noggrant för att skapa ett slutet system och placerades i ugn vid 70°C över natten (22h). Efter reaktionens slut hanterades proverna enligt standardprocedur för tvättning och lagring.

3.2.2 Knådningsreaktion med AKD 3

För reaktionen användes tre olika typer av cellulosa, som var BKP_{LE} , MFC samt CNC. Ett molförhållande på 1:1 mellan anhydroglukosenheter (AGU) i cellulosan och reagentet användes. Baserat på detta placerades 0,2g (0,123 mmol AGU) av vardera typ av

cellulosa i vialer. Ekvivalent mängd AKD 3 beräknades till 0,137g (0,123 mmol), men med hänsyn till att reagenset inte var fullständigt rent användes 0,16 ml. För vialerna med BKP_{LE} och MFC tillsattes även 0,5-1,0 ml acetonitril för att underlätta upplösning och homogen blandning av reagens med cellulosan, vilket inte ansågs nödvändigt för CNC. Blandningarna homogeniserades manuellt med hjälp av en spatel, innan de samtliga prover placerades i ugn vid 70°C och fick reagera över natten (22h). Efter reaktionens slut hanterades BKP_{LE} och MFC enligt standardprocedur för tvättning och lagring. För CNC var partiklarna för små för filtret vid tvättning, och behövde därför centrifugeras för att kunna separeras från tvättnings-lösningen.

3.2.3 Gasfas reaktion med AKD 4

En gasfas-reaktion mellan BKP_{LE} och AKD 4 genomfördes i ett slutet system för att möjliggöra exponering för reagensets ånga. . Ett molförhållande på 1:1 mellan anhydroglukosenheter (AGU) i cellulosan och reagenset användes. Baserat på detta placerades 0,2g (0,123 mmol AGU) av vardera typ av cellulosa i vialer. Ekvivalent mängd AKD 4 beräknades till 0,17g (0,123 mmol), men med hänsyn till att reagenset inte var fullständigt rent användes 0,2 ml. AKD 4 placerades i botten av en vial, och ovanför reagenset placerades en koppar-mutter som fungerade som stöd, varpå cellulosan lades. Detta säkerställde att cellulosan inte kom i direkt kontakt med vätskefasen utan exponerades för AKD:s ånga. Vialen slöts noggrant för att skapa ett slutet system och placerades i ugn vid 70°C över natten (19h). Efter reaktionens slut hanterades proverna enligt standardprocedur för tvättning och lagring.

3.2.4 Knådningsreaktion med AKD 4

För reaktionen användes tre olika typer av cellulosa, som var BKP_{LE}, MFC samt CNC. Ett molförhållande på 1:1 mellan anhydroglukosenheter (AGU) i cellulosan och reagenset användes. Baserat på detta placerades 0,2g (0,123 mmol AGU) av vardera typ av cellulosa i vialer. Ekvivalent mängd AKD 4 beräknades till 0,17g (0,123 mmol), men med hänsyn till att reagenset inte var fullständigt rent användes 0,2 ml. För vialerna med BKP_{LE} och MFC tillsattes även 0,5-1,0 ml acetonitril för att underlätta upplösning och homogen blandning av reagens med cellulosan, vilket inte ansågs nödvändigt för CNC. Blandningarna homogeniserades manuellt med hjälp av en spatel, innan de samtliga prover placerades i ugn vid 70°C och fick reagera över natten (19h). Efter reaktionens slut hanterades proverna enligt standardprocedur för tvättning och lagring.

3.2.5 Bestrykning

För de olika försöken användes tre olika alkylkedjelängder för AKD som reagens (AKD 3, AKD 4 och AKD 6), i en koncentration på 10% spädd med vatten. Varje reagens applicerades på tre olika typer av papper med hjälp av tre olika coating bars (gul, svart och blå), vilket motsvarar olika skiktjocklekar enligt tabell 2.

Tabell 2: Coating bar egenskaper

Bar, colour code	Skiktjocklek, diameter (mm)	Våtfilmstjocklek (μm)
Gul	0,08	6
Svart	0,51	40
Blå	1,27	100

Applicering utfördes med hjälp av en laborationsutrustning för att simulera bestrykning vid industrier. Försöken genomfördes vid Karlstads universitet under ett gästbesök, där universitetets bestrykningsutrustning användes vid appliceringen. Pappersarken fixerades i maskinen för att säkerställa att de ligger plant och stilla under processen, därefter monterades en vald coating bar, och en volym på 0,25-0,50 ml lösning per prov användes. Samtliga prover belades med endast ett lager genom att coating baren drogs ned med en jämn hastighet. Coating bars drogs ned en gång över pappersytan för att erhålla en jämn film, och dess skiktjocklek styrde hur lösningen av AKD fördelades över pappersarket.

Efter applicering fick samtliga prover torka i rumstemperatur till de var i princip torra, och sedan torka ytterligare i ugn vid 65°C under 5 minuter för att säkerställa fullständig torkning samt för att underlätta reaktionen mellan AKD och cellulosa-fibrerna.

Som referens utfördes även försök där enbart vatten applicerades under motsvarande förhållanden, i syfte att utvärdera effekten av vätskan i sig på fibrernas struktur.

3.3 Beräkning av AKD-index

FTIR-data konverterades från transmittans till absorbans, för att möjliggöra kvantitativa jämförelser mellan proverna, enligt ekvation (1):

$$A = -\log_{10}(T) \quad (1)$$

För varje spektrum identifierades karbonylbandet associerat till β -ketoesterbindning vid 1730 cm^{-1} , som bildas mellan AKD och cellulosa. Eftersom toppens exakta position kunde variera något mellan proverna användes den högsta absorbansen i området omkring 1730 cm^{-1} (cirka 1710-1740 cm^{-1}) som mått på AKD-signalen.

Som referens användes cellulosas karakteristiska band omkring 1050 cm^{-1} , vilket motsvarar C-O streckning i cellulosastrukturen. Även här användes den högsta absorbansen i området kring 1050 cm^{-1} för att kompensera för små variationer i topposition mellan olika spektrum.

AKD-indexet beräknades som kvoten mellan absorbansen för AKD-bandet och absorbansen för cellulosabandet enligt ekvation (2):

$$AKD - index = \frac{A_{AKD(1730)}}{A_{Cellulosa(1050)}} \quad (2)$$

Genom att normalisera AKD-signalen mot cellulosasignalen kunde skillnader i provmängd, kontakt och generell signalintensitet reduceras. Ett högre AKD-index indikerar en större relativ mängd AKD bundet till cellulosamaterialet.

3.4 Analysmetoder

Följande analysmetoder användes för att identifiera kemiska förändringar och utvärdera materialens sammansättning och ytegenskaper efter modifiering.

3.4.1 NMR

NMR mätningarna utfördes med kloroform (CDCl_3) som lösningsmedel. De erhållna spektra analyserades för att identifiera olika signaler och därigenom få information om provets innehåll.

3.4.2 FTIR

ATR-FTIR-spektra registrerades med en FTIR-spektrometer (vertex70v) inom området $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$. För varje mätning genomfördes 32 skanningar med en upplösning på 4 cm^{-1} . Bakgrundsspektrum registrerades för varje provmätning. De erhållna spektra behandlades med tillhörande programvara, där bakgrundssubtraktion och baslinjekorrigerings utfördes. För varje prov genomfördes tre mätningar på olika positioner på ytan.

3.4.3 Kontaktvinkel

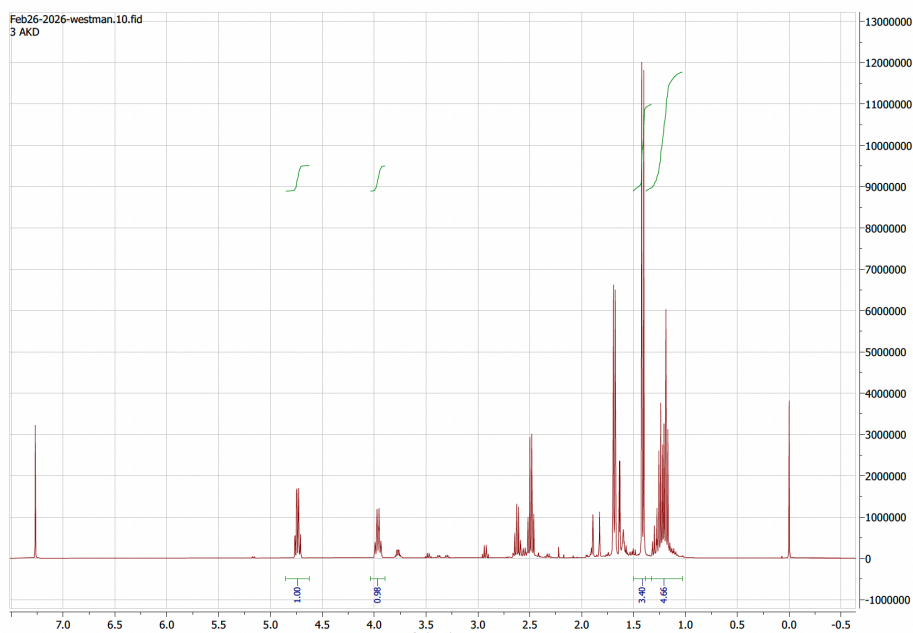
Kontaktvinkel mätningarna utfördes med ett optiskt goniometerinstrument där en definierad volym av avjoniserat vatten applicerades på provytan. Droppens profil registrerades med en kamera och kontaktvinkeln bestämdes med hjälp av instrumentets tillhörande programvara. Kontaktvinkelmätningar utfördes endast på Nordic-papper, eftersom både modifierat och omodifierat papper var för porösa och absorberade vattendroppen direkt, vilket gjorde det omöjligt att erhålla kontaktvinkelvärden.

4 Resultat

I detta avsnitt presenteras resultaten från de analyser som genomförts för att karakterisera AKD och utvärdera dess reaktivitet med olika cellulosamaterial.

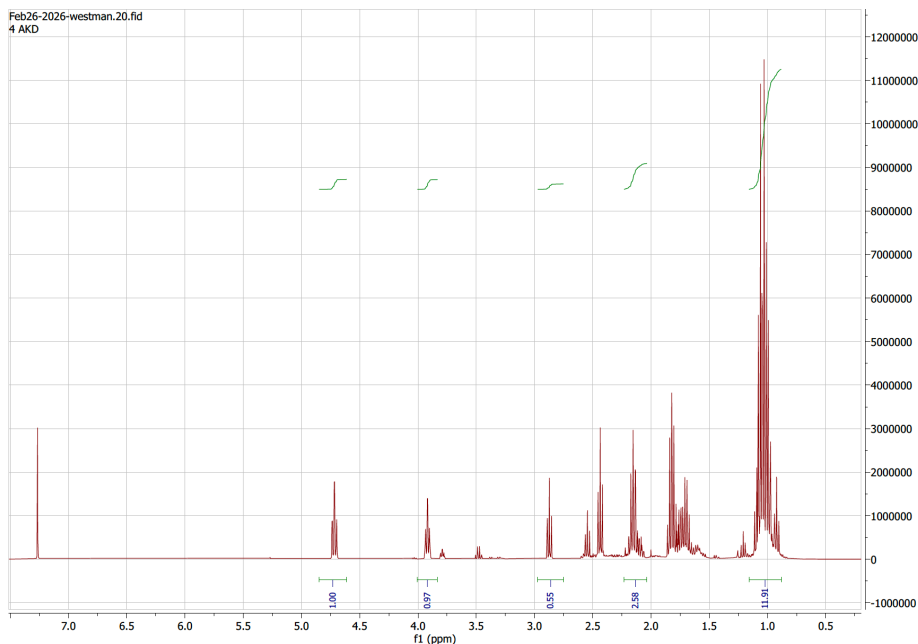
4.1 Syntes av AKD

^1H NMR för AKD 3, i figur 6, visar karakteristiska signaler för AKD vid cirka 4,7 ppm och 4,0 ppm, vilka tillhör protonerna i AKD-ringstrukturen. Signalerna i området 1,0-1,7 ppm motsvarar metyl- och metylenprotoner i de alifatiska sidokedjorna, medan signaler vid cirka 0,9 ppm tillhör de terminala metylgrupperna. Signalen vid 7,26 tillhör lösningsmedel CDCl_3 som användes vid mätning. Signalernas positioner och relativa intensiteter överensstämmer med den förväntade strukturen för AKD 3. Spektrumet bedöms vara relativt rent, men innehåller några mindre extra signaler i området 2,0-3,0 ppm som kan tyda på små mängder biprodukter eller oreagerat startmaterial.



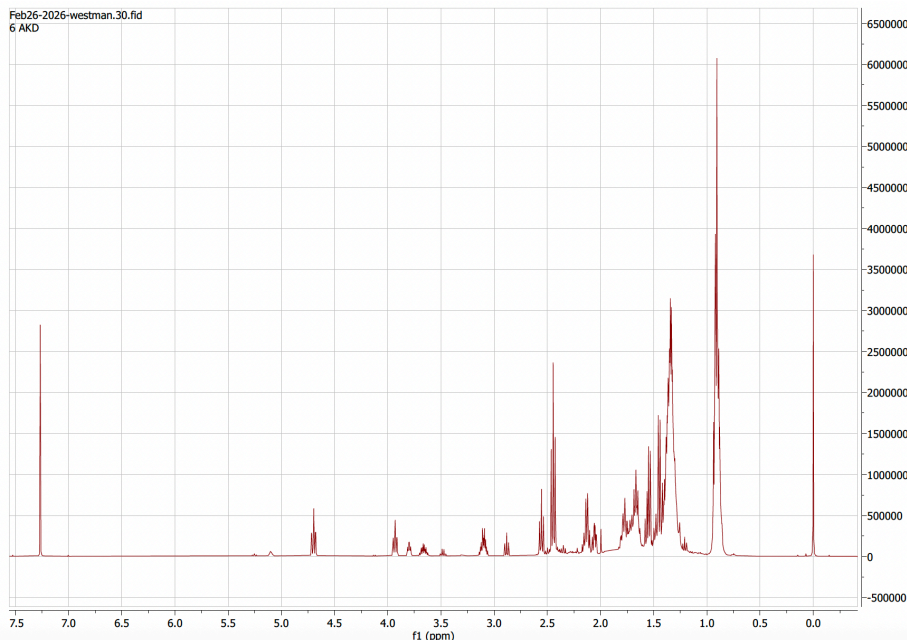
Figur 6: NMR ^1H spektrum av AKD 3

^1H NMR för AKD 4, i figur 7, visar även den karakteristiska signaler som överensstämmer med den förväntade strukturen för AKD. Jämfört med AKD 3 uppvisar AKD 4 ett större integrerat område för de alifatiska protonerna, vilket är förväntat eftersom varje sidokedja innehåller en extra CH_2 -grupp. Spektrumet bedöms vara relativt rent, då de dominerande signalerna kan kopplas till AKD-strukturen.



Figur 7: NMR ^1H spektrum av AKD 4

^1H NMR för AKD 6, i figur 8, visar också karakteristiska signaler som överensstämmer med den förväntade strukturen hos AKD. Jämfört med AKD 3 och AKD 4 uppvisar AKD 6 något mer bredare överlappande signaler i det alifatiska området, vilket främst beror på de längre alkylkedjorna snarare än på betydande förorening. Alltså bedöms detta spektrum också vara relativt rent.



Figur 8: NMR ^1H spektrum av AKD 6

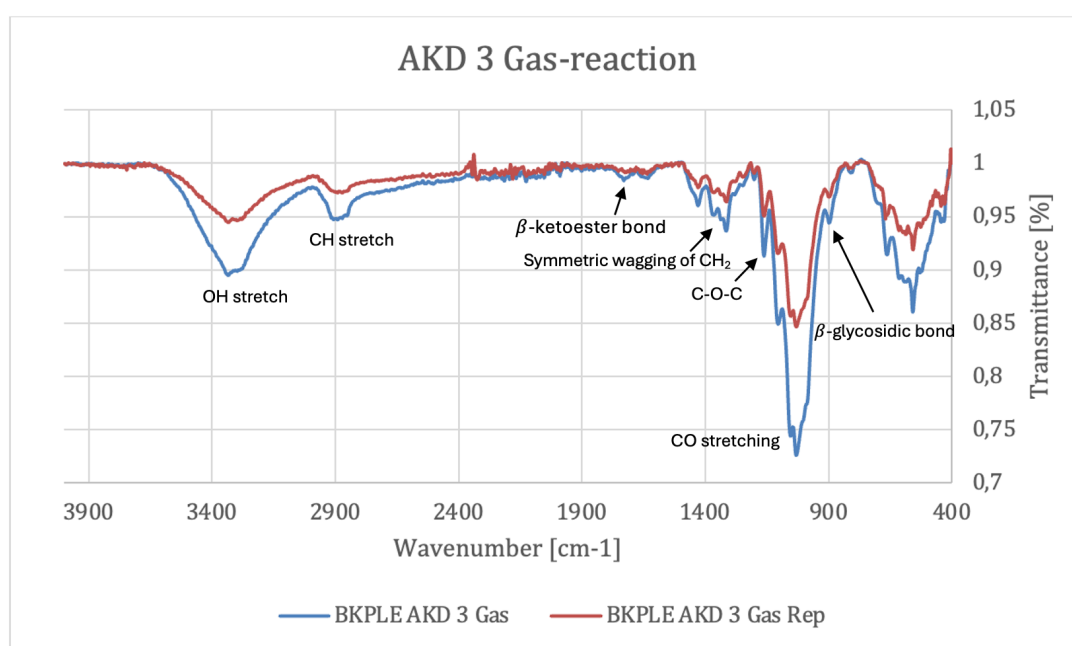
Alla tre spektrum visar att samtliga prover är relativt rena och domineras av signaler som överensstämmer med de förväntade AKD-strukturerna. Endast mindre signaler från lösningsmedlet CDCl_3 , samt några svaga extra signaler som kan vara biprodukter eller oreagerat startmaterial observeras. Av de tre proverna framstår AKD 4 som det renaste, medan AKD 3 och AKD 6 uppvisar något fler mindre sidotoppar.

4.2 Reaktionen med olika cellulosamaterial

I följande avsnitt presenteras FTIR-analys av reaktioner mellan olika cellulosamaterial och de olika AKD-föreningarna som använts i denna studie.

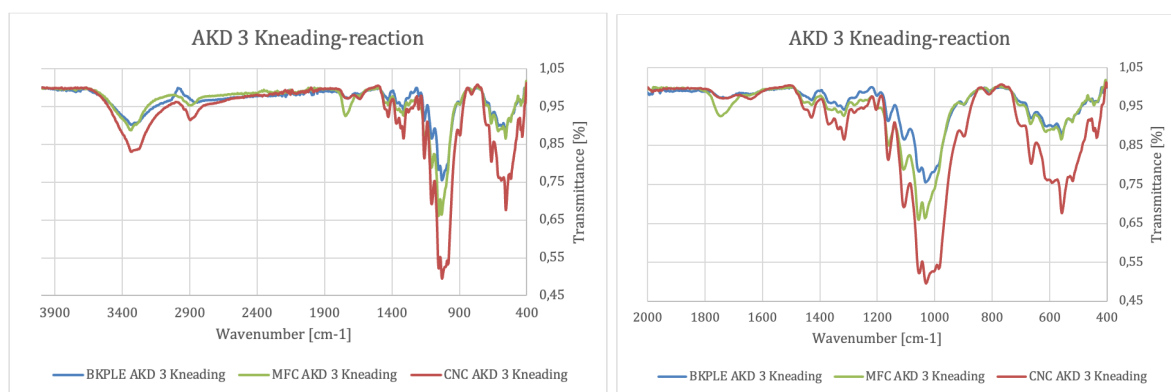
4.2.1 AKD 3

För gasfas reaktionen med AKD 3 och BKP_{LE} byttes koppar-muttern ut mot en bit plast för att undvika att det påverkar resultatet. I figur 9 presenteras reaktionens FTIR-spektrum, där två mätningar har utförts på samma prov för att verifiera resultatens reproducerbarhet. Spektrumen visar typiska cellulosa-band, såsom O-H streckning vid ca 3300 cm⁻¹, C-H streckning vid omkring 2900 cm⁻¹ samt signaler i området 1160-900 cm⁻¹ som motsvarar C-O-C, C-O streckning och β -glykosidbindning. En svag dubbel-signal i området kring 1730 cm⁻¹ kan observeras i båda mätningarna. Denna dubbel-signal tillhör delvis β -ketoesterbindning vid ca 1728, vilket tyder på att en kovalent reaktion skett, och tillhör delvis böjningsvibrationer för absorberat vatten, oreagerat eller hydrolyserat AKD vid ca 1635 cm⁻¹. Att samma signaler återfinns i båda mätningarna tyder på att reaktionen mellan AKD 3 och BKP_{LE} har skett och att resultaten är reproducerbara.



Figur 9 : FTIR-spektra för gasfas reaktionen av AKD 3 med BKP

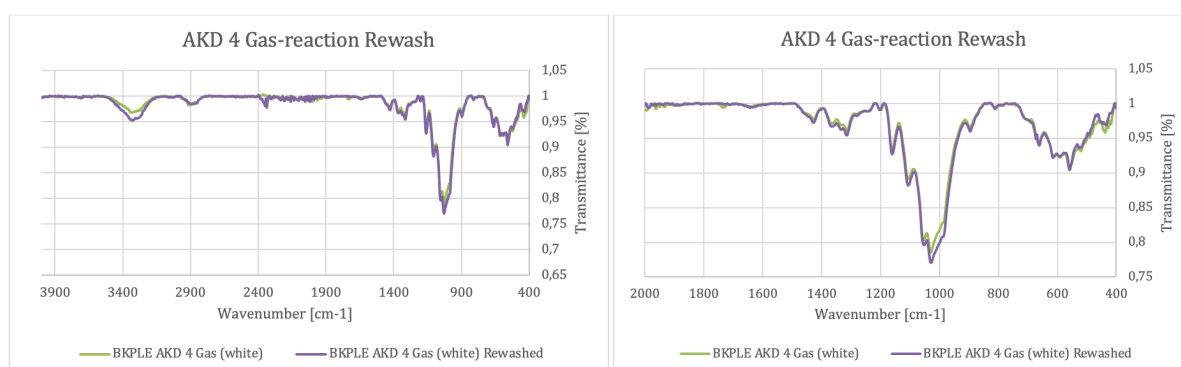
I figur 10 presenteras FTIR-spektrum för BKP_{LE}, MFC och CNC efter knådningsreaktion med AKD 3. Spektrumen visar typiska cellulosa-band, såsom spektrumen innan. För samtliga prover observeras en signal vid cirka 1730 cm⁻¹ som indikerar bildning av β -ketoesterbindning mellan AKD och cellulosa's hydroxylgrupper. Signalens intensitet varierar mellan BKP_{LE}, MFC och CNC, vilket tyder på att reaktionsgraden skiljer sig mellan de olika cellulosamaterialen. För CNC observeras en dubbel-signal omkring 1730-1640 cm⁻¹. Signalen vid 1640 cm⁻¹ antas bero på kvarvarande absorberat vatten efter centrifugering som inte avlägsnats fullständigt. Skillnaderna i materialen kan bero på variationer i specifik ytarea, kristallinitet och tillgänglighet av hydroxylgrupper.



Figur 10: FTIR-spektra för knådningsreaktionen av AKD 3 med BKP, MFC och CNC

4.2.2 AKD 4

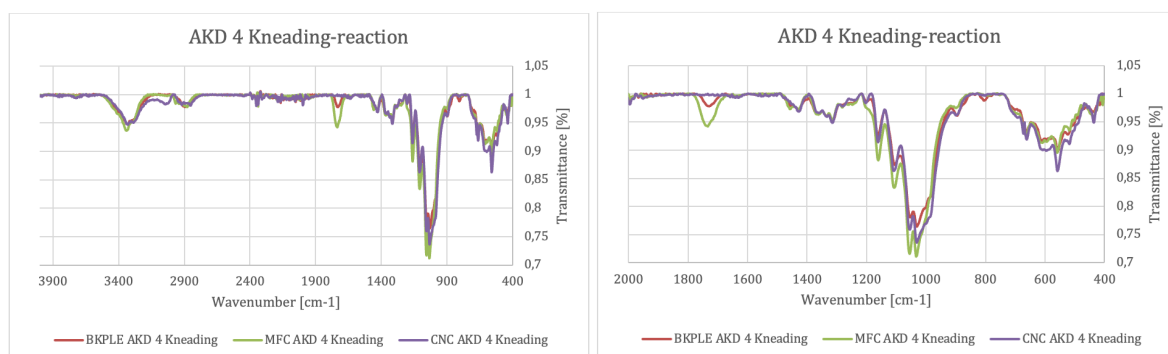
Under reaktionen med AKD 4 och $BKPL_{LE}$ reagerade en del av $BKPL_{LE}$ med en koppar-mutter, som användes som stöd. Det resulterade i att en del av $BKPL_{LE}$ färgades grönt och resterande behöll sin vita färg. De två olika färgade $BKPL_{LE}$ separerades, tvättades och mättes för sig. I figur 11 presenteras FTIR-spektrum för den vita delen av $BKPL_{LE}$, där även ytterligare en tvättning och mätning utfördes för att säkerställa att reaktion mellan AKD skett. Spektrumen visar som innan tydliga cellulosa-band. Svaga signaler för båda mätningarna vid cirka 1730 cm^{-1} indikerar bildning av en β -ketoesterbindning mellan AKD och cellulosa-hydroxylgrupper. Att denna signal kvarstår efter omtvättning tyder på att det finns AKD som är kovalent bundet till cellulosa, och har inte tvättats bort.



Figur 11: FTIR-spektra för gasfas reaktionen av AKD 4 med BKP, efter omtvättning

För den gröna delen av $BKPL_{LE}$ gjorde även där två mätningar, med en omtvättning för andra mätningen. Dess FTIR-spektrum, som finns i bilagor, visar tydliga cellulosa-band, men visar även andra signaler än β -ketoesterbindning i området $1870\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ i den första mätningen. Efter omtvättning finns enbart en signal vid 1730 cm^{-1} kvar, vilket indikerar att en β -ketoesterbindning kan ha bildats.

I figur 12 presenteras FTIR-spektrum för $BKPL_{LE}$, MFC och CNC efter knådningsreaktion med AKD 4. Spektrumen visar typiska cellulosa-band, som i gasfas reaktionen för AKD 4. En svag signal vid cirka 1730 cm^{-1} kan observeras för samtliga prover och indikerar bildning av β -ketoesterbindning mellan AKD och cellulosa-hydroxylgrupper. Signalens intensitet skiljer sig mellan $BKPL_{LE}$, MFC och CNC. Detta kan bero på skillnader i specifik ytarea, kristallinitet och tillgänglighet av hydroxylgrupper hos de olika cellulosa-materialen.



Figur 12: FTIR-spektra för knådningsreaktionen av AKD 4 med BKP, MFC och CNC

En omtvättning för BKP_{LE}, vars spektrum återfinns i bilagor, med AKD 4 gjordes även för knådningsreaktionen, det gjordes för att säkerställa att signaler vid 1730 cm⁻¹ var β -ketoesterbinding. Omtvättning visade marginell skillnad i 1730 cm⁻¹ signalen, vilken tolkas som att det första spektrumet visar signaler för β -ketoesterbinding och att en omtvättning inte gjorde någon skillnad.

4.2.3 Jämförelse och AKD-index

AKD-indexet används som ett relativt mått på reaktionsgrad mellan AKD och cellulosa. Ett högre AKD-index indikerar starkare AKD-relaterad signal i förhållande till cellulosa-signalen och kan därmed tyda på en större mängd AKD bundet till materialet.

Utifrån tabell 3 så gav MFC knådningsreaktion det högsta värdet, vilket tyder på att MFC har hög reaktivitet mot AKD. BKP_{LE} knådningsreaktion gav också ett relativt högt AKD-index, speciellt i jämförelse med BKP_{LE} gasfas reaktion. Däremot gav CNC ett lågt AKD-index för AKD 3, vilket kan bero på hög kristallinitet och lägre tillgänglighet av reaktiva hydroxylgrupper.

Tabell 3: AKD-index för reaktioner med AKD 3

Reaktion	AKD absorbans [10 ³]	Cellulosa absorbans [10 ³]	AKD-index [10 ³]
BKP _{LE} Gas	7,25	139,26	52,06
BKP _{LE} Knådning	12,70	122,33	103,8
MFC Knådning	33,92	178,30	190,24
CNC Knådning	12,79	303,19	42,18

För reaktioner med AKD 4, i tabell 4, ses ett liknande mönster där MFC knådningsreaktion gav det högsta värdet, följt av BKP_{LE} knådningsreaktion. Även här gav BKP_{LE} gasfas reaktionen ett lägre värde än knådningsreaktionen, vilket tyder på att knådning kan ge bättre kontakt mellan AKD och cellulosa. CNC hade ett lägre AKD-index än både BKP_{LE} och MFC, vilket kan bero på CNCs mer ordnade och kristallina struktur

Tabell 4: AKD-index för reaktioner med AKD 4

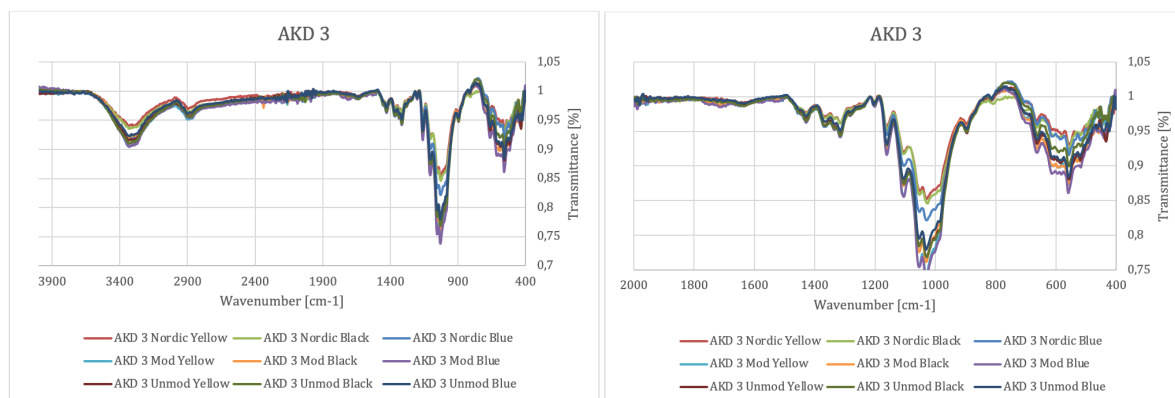
Reaktion	AKD absorbans [10 ³]	Cellulosa absorbans [10 ³]	AKD-index [10 ³]
----------	----------------------------------	--	------------------------------

BKP _{LE} Gas(vit)	2,51	104,09	24,11
BKP _{LE} Gas (vit) omtvätt	0,956	112,22	8,52
BKP _{LE} Gas (grön)	12,4	121,68	101,9
BKP _{LE} Gas (grön) omtvätt	1,998	169,32	11,80
BKP _{LE} Knådning	9,76	116,64	83,67
BKP _{LE} Knådning omtvätt	15,16	149,35	101,5
MFC Knådning	25,93	148,06	175,1
CNC Knådning	1,19	133,02	8,95

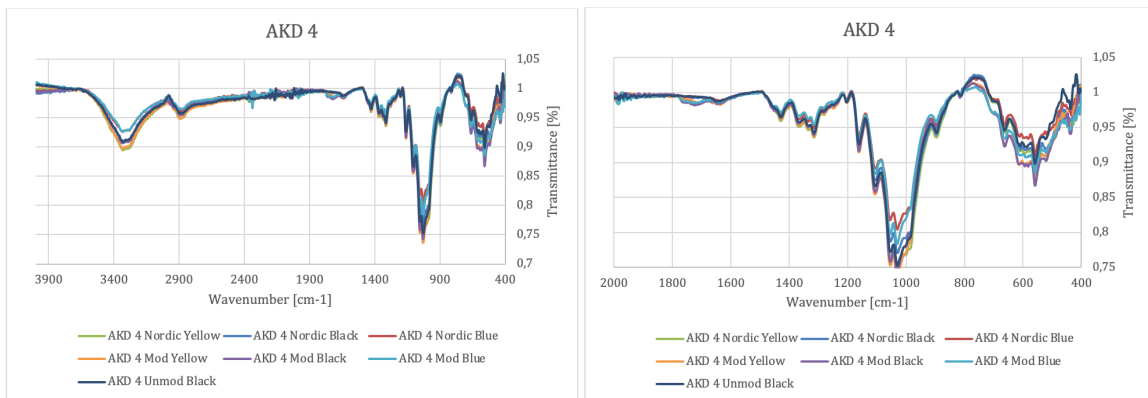
4.3 Bestrykning

För FTIR-spektrumen för samtliga bestrykningar visar tydliga cellulosa-band, framför allt O-H streckning omkring 3300 cm⁻¹, C-H streckning kring 2900 cm⁻¹ samt C-O-C, C-O streckning och β -glykosidbindningar i området 1160-900 cm⁻¹. Skillnader mellan proverna syns främst i området kring 1730 cm⁻¹, där β -ketoesterbindningen mellan AKD och cellulosa förväntas uppträda. Detta tyder på att AKD har reagerat med cellulosa i varierande grad.

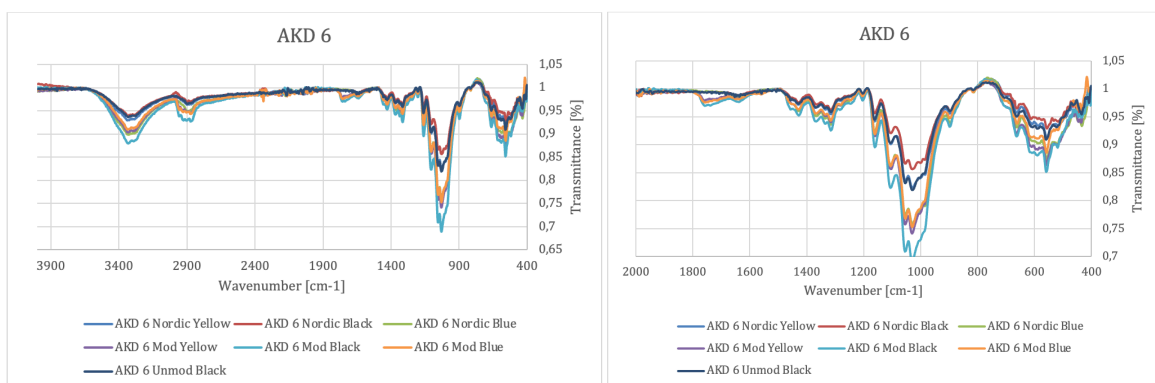
I figur 13-15 presenteras FTIR-spektrum för bestrykningar med AKD 3, AKD 4 respektive AKD 6. Skillnaderna mellan spektrumen är generellt små, vilket tyder på att samtliga AKD-varianten reagerat med cellulosa men att reaktionsgraden endast varierar i begränsad omfattning.



Figur 13 : FTIR-spektra för bestryknings-reaktionen med AKD 3

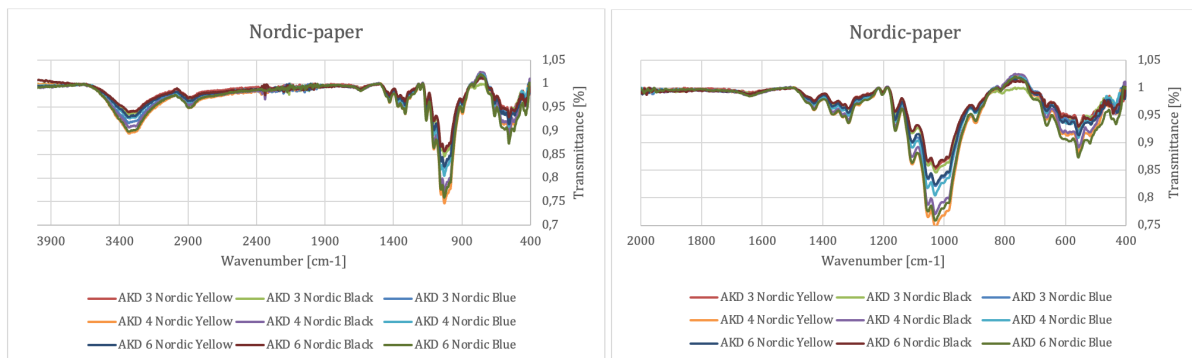


Figur 14 : FTIR-spektra för bestryknings-reaktionen med AKD 4



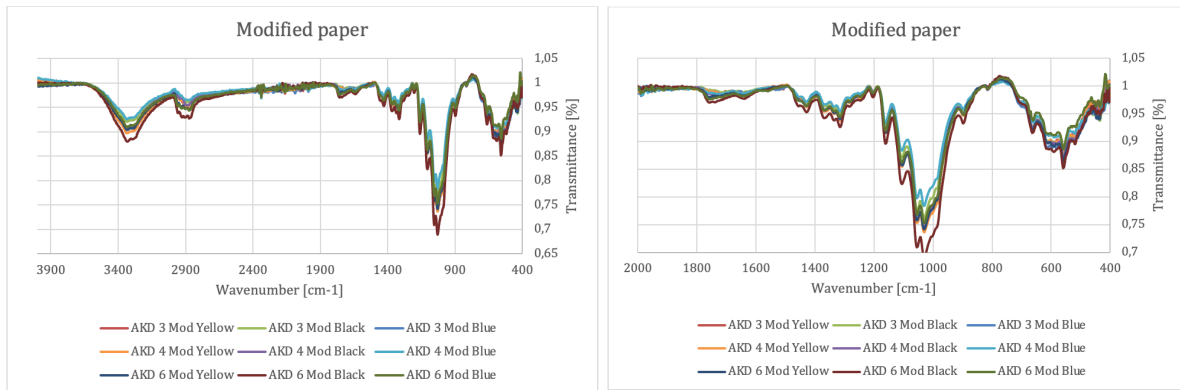
Figur 15 : FTIR-spektra för bestryknings-reaktionen med AKD 6

I figur 16 jämförs FTIR-spektrum för Nordic-papper bestruket med AKD 3, AKD 4 och AKD 6. Spektrumen överlappar i stor utsträckning, vilket indikerar att pappersytan ger liknande förutsättningar för reaktion oberoende av AKDs kedjelängd.

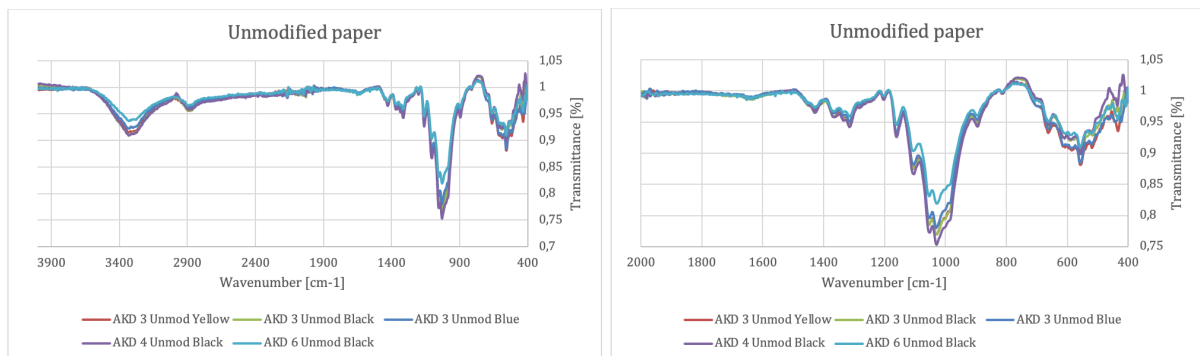


Figur 16 : FTIR-spektra för bestryknings-reaktionen med Nordic papper

Motsvarande jämförelse som i figur 16, gjordes för modifierat och omodifierat papper i figur 17 respektive figur 18. Även här är skillnaderna små, men modifierat papper uppvisar något större variation i intensiteten kring 1730 cm^{-1} , vilket kan tyda på att ytkemin påverkar hur effektivt AKD reagerar och orienteras på ytan.

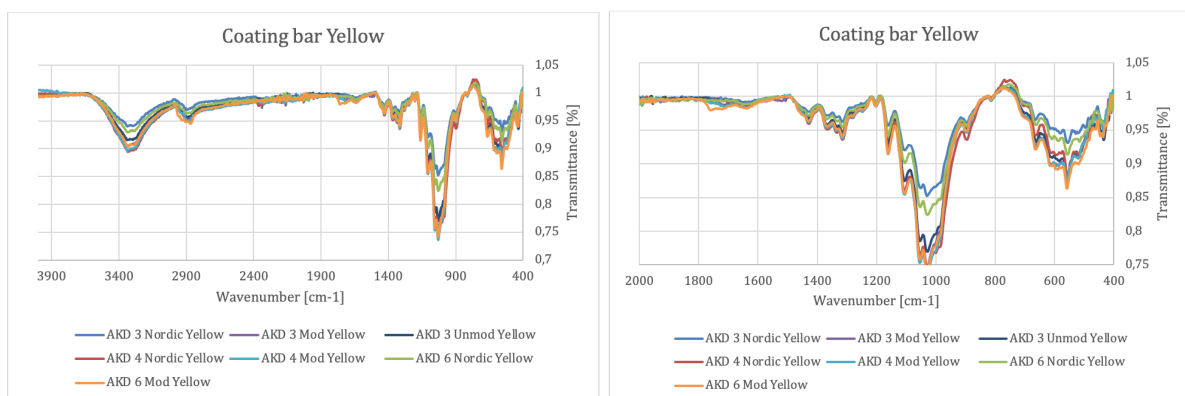


Figur 17 : FTIR-spektra för bestryknings-reaktionen med modifierat papper

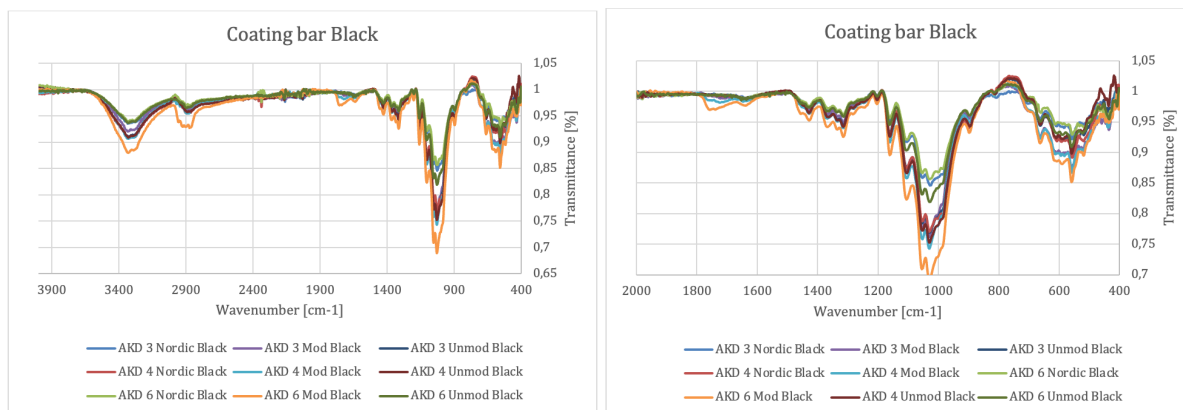


Figur 18 : FTIR-spektra för bestryknings-reaktionen med omodifierat papper

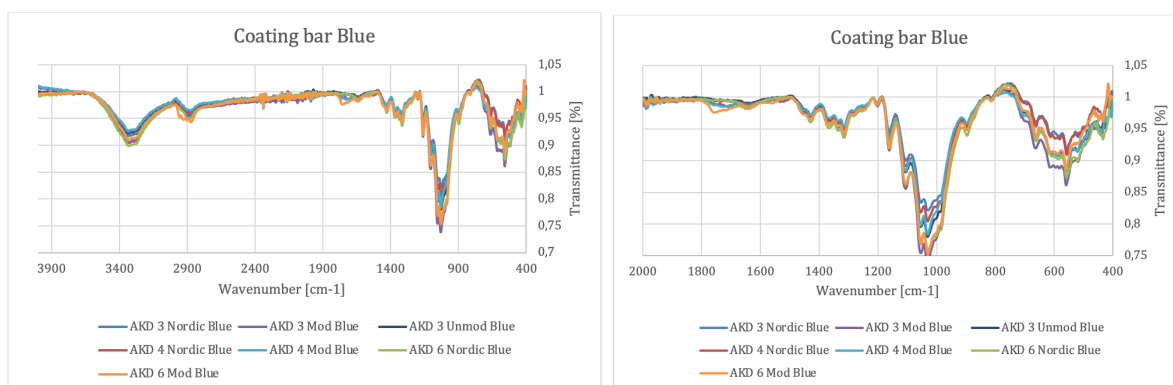
I figur 19-21 jämförs resultaten utifrån använd coating bar, där gul coating bar ger det tunnaste skiktet, svart ett mellan-tjockt skikt och blå det tjockaste skiktet. För gul coating bar (figur 19) observeras generellt små skillnader mellan proverna. För svart coating bar (figur 20) ses något större variationer, medan blå coating bar (figur 21) i flera fall ger de största variationerna i spektrumet. Detta tyder på att skiktjockleken påverkar mängden AKD som appliceras och därmed hur mycket material som finns tillgängligt för att reagera med cellulosan.



Figur 19 : FTIR-spektra för bestryknings-reaktionen med coating bar gul



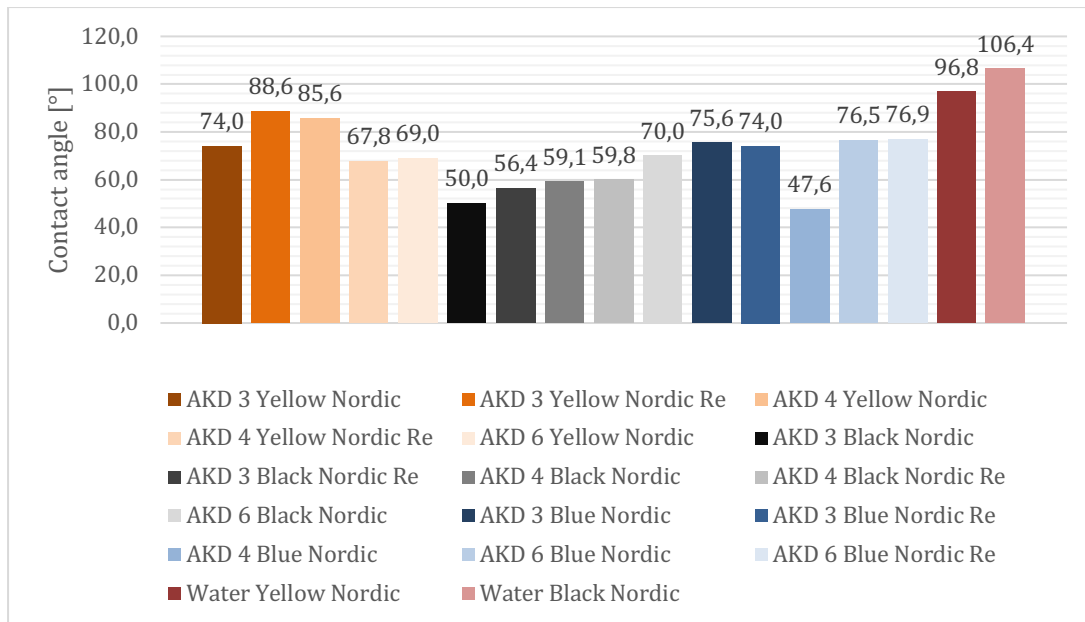
Figur 20 : FTIR-spektra för bestryknings-reaktionen med coating bar svart



Figur 21 : FTIR-spektra för bestryknings-reaktionen med coating bar blå

4.3.1 Kontaktvinkel

Kontaktvinkelsmätningar för Nordic-papper presenteras i figur 22 och visar att hydrofobiciteten påverkas av både AKD-kedjelängd och coating barens skiktjocklek. För gul coating bar erhöles de högsta kontaktvinklarna för AKD 3 och AKD 4, medan AKD 6 gav högst kontaktvinkel för blå coating bar. Detta visar att den optimala mängden applicerad AKD varierar beroende på alkylkedjans längd. Samtliga AKD-behandlade prover uppvisade dock lägre kontaktvinklar än Nordic-papper som bestрукits enbart med vatten.



Figur 22 : Diagram för kontaktvinkel av bestrykta Nordic ark

En möjlig förklaring är att de använda AKD-föreningarna, med relativt korta (3,4 och 6 kolatomer) alkylkedjor, inte ger samma grad av hydrofobisering som kommersiella AKD-produkter, vilka vanligtvis innehåller betydligt längre kolkedjor. De korta kedjorna kan dessutom påverka pappersytans struktur genom att delvis svälla eller "luckra upp" fibernätverket, vilket ökar vätskans möjlighet att trängs in i ytan.

5 Diskussion

I detta avsnitt diskuteras resultaten utifrån studiens två frågeställningar, samt så presenteras förslag på framtida forskning och möjlig vidareutveckling av arbetet.

5.1 Reaktivitet mellan AKD och olika cellulosamaterial

Resultaten från FTIR-analyserna och de beräknade AKD-indexen visar att reaktiviteten mellan AKD och cellulosa påverkades tydligt av vilket cellulosamaterial och reaktionsmetod som användes. För både AKD 3 och AKD 4 uppvisade MFC de högsta värdena för AKD-index, medan BKP_{LE} gav ett mellanliggande värde och CNC generellt gav de lägsta värdena. Detta tyder på att MFC hade den högsta reaktionsgraden med AKD.

En möjlig förklaring till den höga reaktiviteten hos MFC, är materialets specifika ytarea och dess nätverk av tunna fibriller. Den stora ytarean innebär att en större andel av cellulosaens hydroxylgrupper är exponerade, och därmed tillgängliga för reaktion med AKD. Dessutom innehåller MFC både kristallina och amorfa områden, där de amorfa områdena generellt är mer kemiskt tillgängliga. Detta ger goda förutsättningar för både adsorption av AKD och bildning av β -ketoesterbindning.

BKP_{LE} uppvisade ett lägre värde för AKD-index än MFC, men högre än CNC. Detta överensstämmer med att BKP_{LE} består av större fibrer med betydligt lägre specifik ytarea, vilket innebär att färre hydroxylgrupper är tillgängliga på ytan.

CNC gav det lägsta värdet för AKD-index, trots att materialet har mycket hög specifik ytarea, vilket visar att hög ytarea inte ensamt avgör reaktiviteten. CNC kännetecknas av hög kristallinitet, vilket innebär att cellulosakedjorna är starkt ordnade och att hydroxylgrupperna i större utsträckning deltar i vätebindningar i strukturen. Detta kan minska deras kemiska tillgänglighet och därmed begränsa reaktionen med AKD.

Reaktionsmetoden hade också stor betydelse. För både AKD 3 och AKD 4 gav knådningsreaktionen högre värde för AKD-index än gasfas reaktionen för BKP_{LE}. Detta tyder på att direkt kontakt mellan AKD och cellulosa är viktigt för att uppnå en högre reaktionsgrad. Vid knådningsreaktionen blandades AKD och cellulosamaterial mekaniskt, vilket sannolikt förbättrade både fördelningen av reagentet och kontakten mellan reaktiva grupper. I gasfas reaktionen var tillgången till AKD begränsad till dess ångfas, vilket kan ha resulterat i lägre lokal koncentration och därmed lägre reaktionsgrad.

Vid den första gasfas reaktionen med AKD 4 användes en koppar-mutter som stöd för att hålla BKP_{LE} ovanför reagentet, så de inte kom i kontakt. Under reaktionen färgades en del av BKP_{LE} grönt, alltså att koppar från muttern påverkade provet. FTIR-spektrumet för den gröna delen visade flera signaler som sedan försvann efter extra tvättning, vilket indikerar att de sannolikt berodde på kopparrelaterade föroreningar. Detta innebär att resultaten från detta försök bör tolkas med försiktighet, men att det generellt visades att resultaten för gasfas reaktionen gav lägre värde för AKD-index än knådningsreaktionen.

Jämförelse mellan AKD 3 och AKD 4 visar att både föreningarna gav liknande trender mellan cellulosamaterialen. MFC gav i båda fallen de högsta värdena för AKD-index och

CNC det lägsta. Detta tyder på att cellulosaens struktur hade större betydelse för reaktiviteten än den relativt lilla skillnaden i alkylkedjelängd för AKD 3 och AKD 4. Samtidigt var AKD-index generellt högre för AKD 3 än för AKD 4 för samtliga undersökta cellulosa material. Detta kan indikera att AKD 3 var mer reaktiv än AKD 4 under de gjorda reaktionerna, vilket skulle kunna bero på den kortare alkylkedjan, som ger mindre steriskt hinder och därmed underlättar reaktionen med cellulosaens hydroxylgrupper. Detta resultat är särskilt intressant eftersom ^1H NMR-analysen visade att AKD 4 framstod som det renaste av de syntetiserade reagenserna. Trots detta gav AKD 3 högre värden för AKD-index, vilket visar att högre renhet inte nödvändigtvis leder till högre reaktionsgrad. Reaktiviteten verkar i detta fall i större utsträckning styras av molekylens struktur än av mindre skillnader i renhet. Det kan dock inte uteslutas att variationer i provhantering, tvättning och FTIR-analys också bidrog till de observerade skillnaderna.

5.2 Hydrofobicitet hos bestrukna pappersark

Resultaten från FTIR- och kontaktvinkelmätningarna visar att hydrofobiciteten hos de bestrukna pappersarken påverkades av AKDs alkylkedjelängd, den applicerade skiktjockleken samt papprets egenskaper. FTIR-spektrummen visade genomgående en signal omkring 1730 cm^{-1} , vilket indikerar att samtliga pappersark reagerade med AKD. Skillnader mellan spektrummen var dock relativt små, vilket tyder på att samtliga AKD-varianter gav liknande grad av kemisk bindning.

Nordic pappret gav de mest reproducerbara resultaten och var även det enda materialet där kontaktvinkel kunde bestämmas. Detta beror sannolikt på att pappret hade lägre porositet och jämnare yta jämfört med de handgjorda arken. De handgjorda BKP-arken absorberade vattendroppen direkt, vilket gjorde kontaktvinkelmätningar omöjliga. Detta tyder på att vätskans inträngning i materialet dominerade över ytans hydrofobicitet.

Det modifierade BKP-arket uppvisade något större variation i FTIR-signaler kring 1730 cm^{-1} jämfört med omodifierat papper. Detta kan bero på att itakonatgrupperna förändrar fiberytans kemi och laddning, vilket kan påverka hur AKD adsorberas, orienteras och reagerar på ytan. De negativa karboxylatgrupperna kan även påverka fiber-fiber interaktioner och hur bstrykningslösningen fördelas över ytan.

Skillnader mellan coating bars antyder också att skiktjockleken påverkar mängden AKD som appliceras på ytan. Tjockare skikt gav generellt större variationer i FTIR-spektrummen, vilket kan bero på att mer AKD deponerades på ytan eller att skiktet blev mindre homogent vid högre applicerad mängd.

Skillnaderna mellan AKD 3, AKD 4 och AKD 6 var generellt små, men resultaten antyder ändå att alkylkedjelängden påverkar hydrofobiciteten. De relativt korta alkylkedjorna som användes i denna studie gav sannolikt en begränsad hydrofob effekt jämfört med kommersiella AKD-produkter, som vanligtvis innehåller betydligt längre kolkedjor. Detta kan förklara varför vissa AKD-behandlade prover uppvisar lägre kontaktvinkel än referensprover som endast var bestrukna med vatten.

5.3 Framtida forskning

Denna studie visar att både cellulosamaterial, AKDs kedjelängd och reaktionsmetod påverkar graden av bindning mellan AKD och cellulosa, samt den resulterade hydrofobiciteten. För att få en mer fördjupad förståelse skulle fler kompletterande studier kunna genomföras.

En möjlig förutsättning är att undersöka AKD med längre alkylkedjor, motsvarande de som används i kommersiella storingsmedel. Detta skulle ge bättre förutsättningar att utvärdera hur kedjelängden påverkar hydrofobiciteten, och möjliggöra en jämförelse med industriellt relevanta system.

Vidare skulle fler replikat och statistisk analys kunna genomföras, för att öka resultatens tillförlitlighet och göra det möjligt att bedöma om observerade skillnader är statistiskt signifikanta. Det skulle även vara värdefullt att optimera reaktionsbetingelser, såsom temperatur, reaktionstid och mängd AKD, för att undersöka hur dessa parametrar påverkar reaktionsgraden.

6 Slutsats

Resultaten visar att reaktiviteten mellan AKD och cellulosa påverkas av cellulosamaterialets struktur och tillgängligheten av hydroxylgrupper. MFC uppvisade högst AKD-index och därmed högst reaktivitet, vilket sannolikt beror på materialets stora specifika ytarea och höga tillgänglighet av reaktiva grupper. CNC gav däremot lägre AKD-index, vilket kan kopplas till materialets höga kristallinitet och mer ordnade struktur. Knådningsreaktionerna gav generellt högre AKD-index än gasfas reaktionerna, vilket tyder på att bättre kontakt mellan AKD och cellulosaytan främjar reaktionen.

Vid bestrykning observerades endast små skillnader mellan AKD 3, AKD 4 och AKD 6, vilket antyder att de relativt korta alkylkedjorna gav begränsade skillnader i hydrofobicitet. Nordic-pappret gav de mest reproducerbara resultaten, medan de handgjorda arken absorberade vatten snabbt på grund av högre porositet. Resultaten visar även att papprets ytegenskaper och applicerad skiktjocklek påverkar hur AKD fördelas och reagerar på ytan.

Referenslista

[1] Lindström T, Larsson PT. Alkyl ketene dimer (AKD) sizing – a review. *Nord Pulp Res J*. 2008;23(2):202-209. <https://doi.org/10.3183/npprj-2008-23-02-p202-209>

[2] Amazon Chemicals Limited. Alkyl ketene dimer makes paper water resistant and strong [Internet]. [Hämtad 2026-03-25]. Tillgänglig via: <https://www.amazon-chem.cn/research-developme/alkyl-ketene-dimer-makes-paper-water-resistant-and-strong/#:~:text=Alkyl%20Ketene%20Dimer%20in%20Papermaking%0A%0AAlkyl%20ketene%20dimer,chain%20attached%20to%20a%20reactive%20ketene%20group>

[3] Borregard. Microfibrillated cellulose, cellulose fibrils or nanocellulose? [Internet]. 2018-04-10. [Hämtad 2026-04-16]. Tillgänglig via: <https://www.borregaard.com/insights/microfibrillated-cellulose-or-nanocellulose>

[4] Nikparvar R, Abdulkhani A, Nemati Z, Hamzeh Y. Sustainable upcycling of bleached kraft pulp to dissolving grade cellulose through alkaline, steam, and organic solvent treatments. *Int J Biol Macromol*. 2025;321(Pt 2):146312. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.146312>

[5] Kumar S, et al. Separation and analysis techniques for bound and unbound alkyl ketene dimer (AKD) in paper: a review. *Arab J Chem*. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.019>

[6] Heinze, T. Cellulose: Structure and Properties. In: Rojas OJ, editor. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. Cham: Springer; 2015. p. 1-52. (Advances in Polymer Science; vol 271). https://doi.org/10.1007/12_2015_319

[7] Appling DR, Anthony-Cahill SJ, Matthew CK. *Biochemistry: Concepts and Connections*. 2nd ed. Boston: Pearson; 2016.

[8] Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2012;90(2):735-764. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>

[9] Helmenstine AM. What is cellulose? Facts and Functions [Bild]. ThoughtCo; 2019. [Hämtad 2026-06-08]. Tillgängli via: <https://www.thoughtco.com/what-is-cellulose-definition-4777807>

[10] Aravamuthan RG. Chemical pulping. In: Burley J, Evans J, Youngquist JA, editors. *Encyclopedia of Forest Sciences*. Oxford: Elsevier; 2004. p. 904-910. <https://doi.org/10.1016/B0-12-145160-7/00128-9>

[11] Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2012;90(2):735-764. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>

[12] Drissi O, et al. A comprehensive investigation on the production and characterization of cellulose nanocrystals derived from pulps and shells: *Argania*

spinosa bio-residues as a case study. Results in engineering. 2026;20:110249.

<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2026.110249>

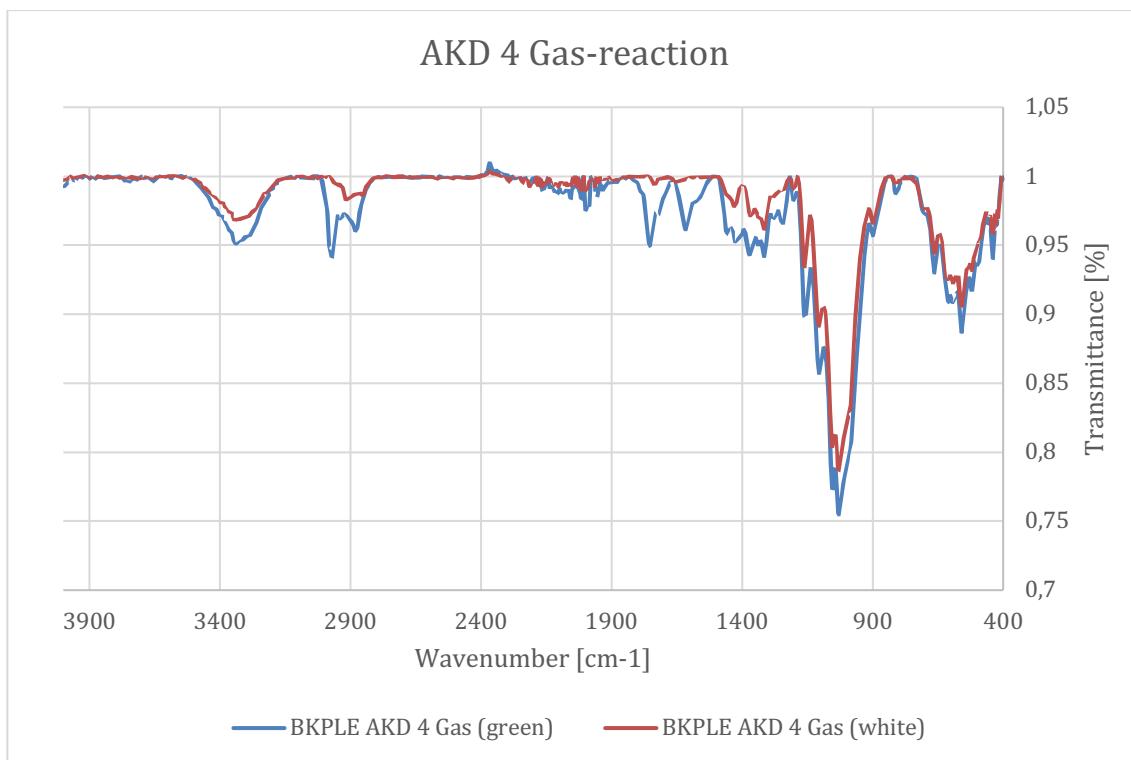
[13] Feldhusen J, Larsson PT, Malmgren K, et al. Domain-specific functionalization of cellulose fibers via itaconic anhydride-mediated esterification. Cellulose 2026;33:3143–3159. <https://doi.org/10.1007/s10570-026-07011-5>

[14] Song X, Chen F, Liu F. Preparation and characterization of alkyl ketene dimer (AKD) modified cellulose composite membrane. Carbohydrate Polymers. 2012;88(2):417-421. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.062>

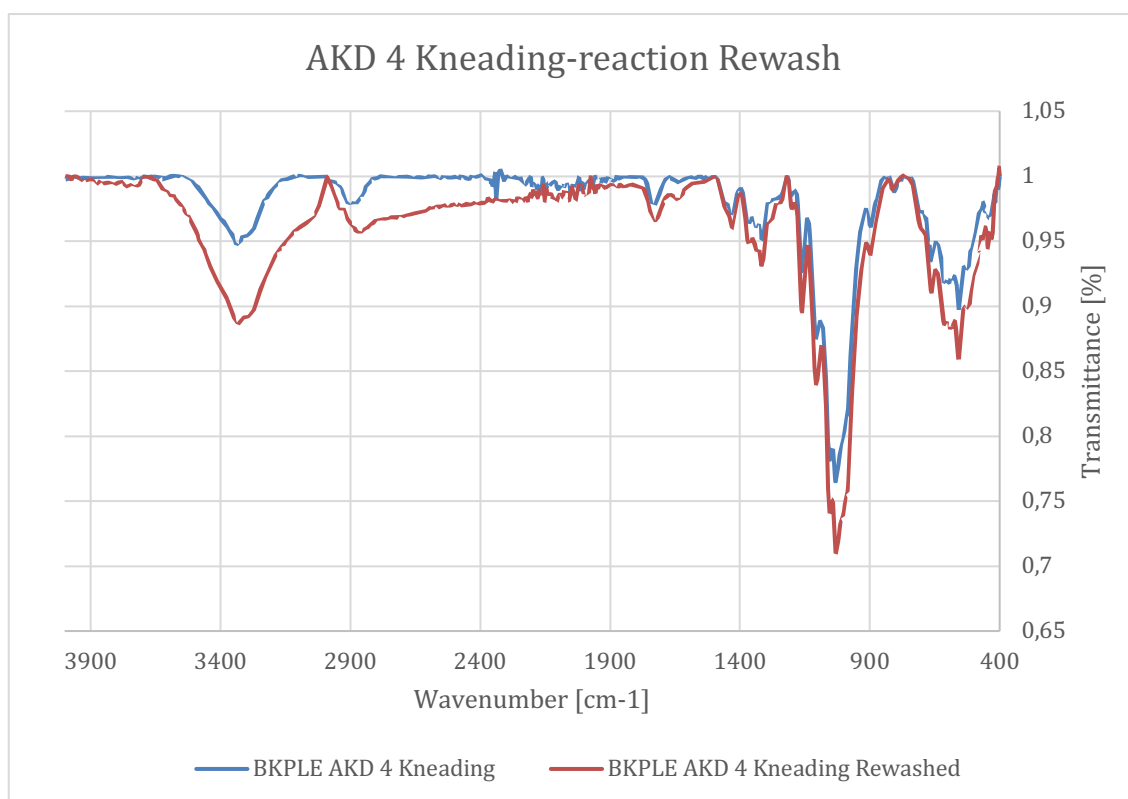
[15] Varshoei A, Javid E, Rahmaninia M, Rahmany F. The performance of alkylketene dimer (AKD) for the internal sizing of recycled OCC pulp. Lignocellulose. 2013;2(1): 316-326. Tillgänglig via:
https://www.researchgate.net/publication/259884910_The_Performance_of_Alkylketene_Dimer_AKD_for_the_Internal_Sizing_of_Recycled_OCC_Pulp

[16] Clayden J, Greeves N, Warren S, Wothers P. *Organic Chemistry*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press; 2012.

Bilagor



Figur 23: FTIR-spektra för gasfas reaktionen av AKD 4 med BKP



Figur 24: FTIR-spektra för knådningsreaktionen av AKD 4 med BKP, efter omtvättning

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2026
www.chalmers.se



CHALMERS