



Syntes och eterfiering av cykliska glycerolacetaler för modifiering av nanokristallin cellulosa

Elin Horn

2022

Examinator: Gunnar Westman

Handledare: Amit Sonker

Kurskod: KBTX11

TIKEL

Förord

Till min examiner Gunnar Westman vill jag uttrycka stor tacksamhet för möjligheten att göra mitt examensarbete inom organisk kemi. Med Gunnars kompetens, engagemang och vision har det varit en glädje och ära att få vara en del av hans grupp.

Tack till min handledare Amit Sonker som har varit generös med sin tid och kunskap och därmed inspirerat till fortsatt arbete.

Dessutom vill jag tacka alla medarbetare på avdelningen inom organisk kemi på Chalmers som har varit välkomnande och trevliga.

Abstract

Cellulose nanocrystals are obtained from cellulose, the most abundant natural polymer in the world. Cellulose is biodegradable, renewable, recyclable and non-toxic and consequently it has acquired significant attention. Furthermore cellulose has extensive areas of application, for instance in biomedicine, as coatings on paper and wood and in cement. However, there are limitations to the use of cellulose; the material is not flexible, nor is it water-resistant. Therefore the objective of this bachelor thesis was to modify the mechanical properties of cellulose nanocrystals through synthesis of films with additives of glycerol ethers. Glycerol acetals were produced: 1,3-dioxolane (solketal) and 1,3-dioxane (six-membered ring) and utilised for ether synthesis with carbon chains of various lengths. The results were verified by NMR-spectroscopy. Subsequently, the glycerol ethers were added to films of nanocellulose crystals and their characteristics were evaluated through tensile testing, measurement of the water contact angle and water absorption. In conclusion, the glycerol ethers used as additives did increase the strength and flexibility of nanocellulose crystals and some films became more hydrophobic. To improve the results further ethers with longer chains of carbon could be utilised as additives in films of nanocellulose crystals.

Keywords: cellulose nanocrystals, glycerol ether, solketal, surface modification, CNC films, mechanical properties

Förkortningslista

CDCl - Kloroform

CNC - Nanokristallin cellulosa

DCM - Diklormetan

DMF - Dimetylformamid

FTIR-spektroskopi - Forier- transform infraröd spektroskopi

GA - Glycerolacetal

MCC - Mikrokristallin cellulosa

MeOH - Metanol

NaH - Natriumhydrid

NaOH - Natriumhydroxid

NMR-spektroskopi - Kärnmagnetisk resonansspektroskopi

PTSA - p-toluensulfonsyra

rt - Rumstemperatur

TEA - Trietanolamin

THF - Tetrahydrofuran

TLC - Tunnskiktskromatografi

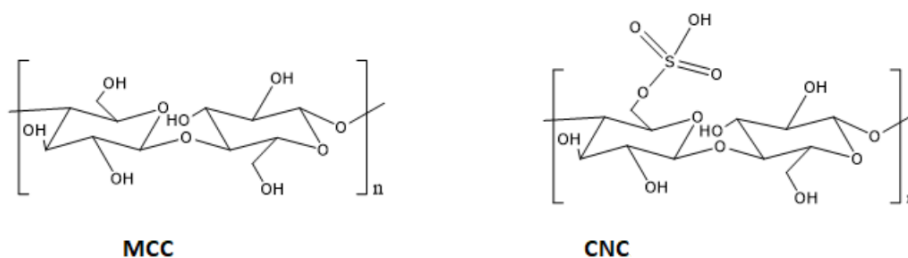
Innehåll

1	Introduktion	1
1.1	Syfte	4
1.2	Avgränsningar	4
1.3	Precisering av frågeställning	4
2	Experimentellt	4
2.1	Material	4
2.2	Solketal-5	4
2.2.1	2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol	4
2.3	Solketal-6	5
2.3.1	2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol	5
2.4	Etrar syntetiserade av solketal-5 och solketal-6	5
2.4.1	4((benzyloxy)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane [S3]	6
2.4.2	4-(2-methoxyethoxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane [S4]	6
2.4.3	5-((benzyloxy)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane [S5]	6
2.4.4	5-(2-methoxyethoxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane [S6]	7
2.5	Bildande av avskyddningsgrupper	7
2.5.1	3-(benzyloxy)propane-1,2-diol [S7]	7
2.5.2	3-(2-methoxyethoxy)propane-1,2-diol [S8]	7
2.5.3	2-(benzyloxy)propane-1,3-diol [S9]	8
2.5.4	2-(2-methoxyethoxy)propane-1,3-diol [S10]	8
2.5.5	Syrahydrolys av MCC	8
2.6	Tillverkning av CNC-filmer	9
3	Validering av resultat	10
3.1	NMR-spektroskopi	10
3.2	FTIR-spektroskopi	10
4	Karaktärisering av CNC-filmer	11
4.1	Dragprov	11
4.2	Vattenresistens	11
5	Resultat och diskussion	11
5.1	Filmernas transparens	14
5.2	FTIR-analys	14
5.3	Dragprovstest av filmer	16
5.4	Filmernas vattenresistens	17
6	Slutsatser	19
7	Referenser	20
	Bilaga A	i

Bilaga B	i
Bilaga C	i
Bilaga D	ii
Bilaga E	ii
Bilaga F	iii
Bilaga G	iii
Bilaga H	iv
Bilaga I	iv

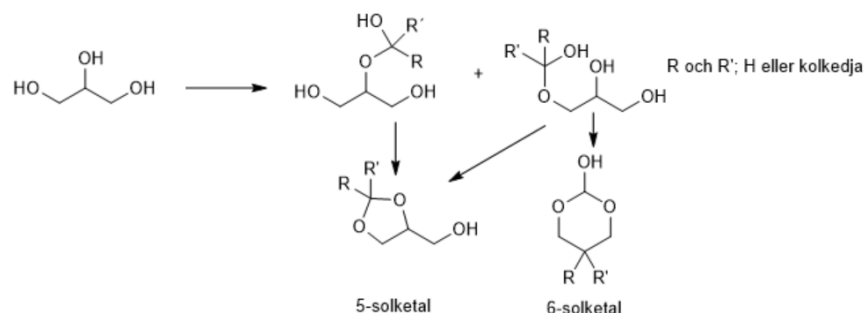
1 Introduktion

Cellulosa är den biopolymer som finns i störst överflöd i världen. Den utvinns från olika slags biomassa, exempelvis träd, växter, alger och bakterier. Två glukopyranosmolekyler sammanbundna genom $\beta(1,4)$ -glykosidbindning bildar cellobios ($C_{12}H_{22}O_{11}$), den upprepande enheten som bygger upp cellulosa [1]. Då cellulosa är biologiskt nedbrytbart, förnybart, icke-toxiskt, återanvändningsbart och har en låg kostnad är det ett tilltalande material inom många områden. Cellulosa används i läkemedel, för stabilisering av emulsioner, i cement, inom elektronik och i beläggningar på papper och trä. Det finns dock begränsningar hos cellulosa som påverkar i vilken grad ämnet kan användas. Två limiterande egenskaper hos cellulosa är att materialet ej är flexibelt och att det har låg vattenresistens [2]. Om dessa begränsningar kan överkommas kan cellulosa bli applicerbart i större utsträckning. Genom att dispergera cellulosa till nanopartiklar och ytmodifiera dem kan dess egenskaper korrigeras. Nanomaterial av cellulosa är hydrofila, men kan bli mer hydrofoba genom funktionalisering. Nanopartiklar extraheras ur mikrokristallin cellulosa (MCC) (figur 1). Det finns flera metoder för att finfördela mikrokristallin cellulosa till nanokristallin cellulosa, två exempel är syrahydrolysering och mekanisk sönderdelning. Metoden som används för att erhålla nanopartiklar och cellulosa ursprung påverkar dess morfologi och indelar materialet i undergrupper; CNC (cellulose nanocrystals), vilket bildas vid syrahydrolys och NFC (nanofibrillated cellulose) som erhålls vid mekanisk påverkan är två exempel. För tillverkning av CNC kan hydrolys med svavelsyra göras. Svavelgrupper reagerar med hydroxylgrupper sittande på cellulosa yta genom en esterifieringsprocess. Närvaron av negativt laddade sulfatergrupper kan initiera formering av ett negativt elektrostatiskt lager, vilket kan neutraliseras med en bas. CNC har många hydroxylgrupper på ytan, vilket gör att ämnet kan modifieras och funktionaliseras med additiv. Andel additiv bör inte överskrida 10-vikt% då det minskar möjligheten att återanvända CNC [3]. Detta arbete inriktar sig på att undersöka hur CNC:s mekaniska egenskaper påverkas av ytmodifiering med additiv av glyceroletrar vid tillverkning av CNC-filmer.



Figur 1: Till vänster: strukturen hos MCC. Till höger: extraherad CNC efter att syrahydrolys med svavelsyra har gjorts.

Glycerol är en biprodukt vid framställning av biodiesel, den utgör 10% av produkten. Expanderingen av den globala tillverkningen av biodiesel har orsakat ett överskott av glycerol och medfört ett ökat intresse för dess användning [4]. Glycerol har tre hydroxylgrupper som kan funktionaliseras genom exempelvis ester- eller eterbildning. För att kunna kontrollera vilken hydroxylgrupp som funktionaliseras kan en acetonoiskyddning av glycerol göras, vilket innebär att vissa funktionella grupper blockeras. Detta kan göras genom att bilda cykliska glycerolacetal (GA), solketal-5 och solketal-6 är exempel på detta (figur 2; tabell 1) [5].

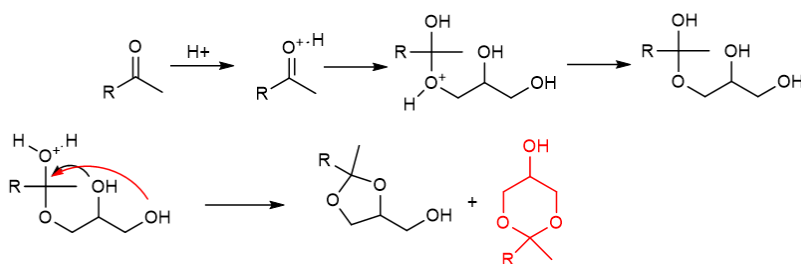


Figur 2: Solketal-5 och solketal-6 syntetiserade från glycerol.

Tabell 1: Kemiska egenskaper hos glycerol, solketal-5 och solketal-6

Egenskaper	Glycerol	Solketal-5	Solketal-6
Molekylformel	$C_3H_8O_3$	$C_6H_{12}O_3$	$C_6H_{12}O_3$
IUPAC-namn	propane-1,2,3-triol	2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol	2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol
Struktur			
Molekylvikt [g/mol]	92.1	132	132
Densitet [g/cm ³]	1.26	1.06	1.10
Kokpunkt [°C]	290	188	204
Smältpunkt [°C]	18.2	-26.4	-

Cykliska GA framställs genom en ketalisationsreaktion mellan glycerol och en aldehyd eller keton. Vid syntes av solketal-5 (1,3-dioxolane) sker reaktionen på en primär och en sekundär hydroxylgrupp, till skillnad från vid bildande av solketal-6 (1,3-dioxane) där reaktionen sker på två primära hydroxylgrupper (figur 3) [6]. Solketal-5 bildas då glycerol och aceton reagerar med en syra som katalysator. En svårighet vid syntes av solketal-5 är att glycerol är oblandbart i aceton, vilket kan orsaka problem vid massöverföringen under reaktionen. För att undvika detta kan exempelvis etanol eller acetonitril användas som lösningsmedel. Vid syntes av solketal-5 avspjälkas vatten. Vattnet minskar styrkan hos syrakatalysatorn, vilket får reaktionen att gå i motsatt riktning. Därför är det fördelaktigt att använda en vattenresistent, heterogen syra som katalysator. Unikt för en reaktion mellan glycerol och aceton är att enbart solketal-5 kan bildas, medan solketal-6 alltid produceras tillsammans med solketal-5 [7]. Därför kommer olika metoder att prövas för att uppnå en så hög regioselektivitet gentemot solketal-6 som möjligt.



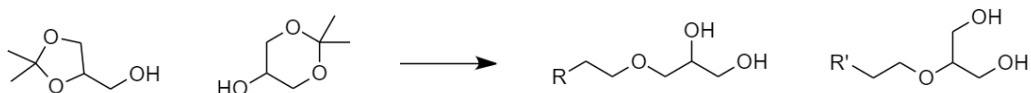
Figur 3: Reaktionsmekanism vid bildande av solketal-5 och solketal-6.

Då solketal-5 och solketal-6 har syntetiserats eterfieras de genom reaktioner med alkylhalider (tabell 2). Alkylhaliderna som används har olika långa kolkedjor för undersökning av om och hur kolkedjans längd påverkar eterbildning och CNC:s mekaniska egenskaper. När etrar har bildats av de acetonoidskyddade formerna av glycerol (solketal-5 och solketal-6) görs motsvarande avskyddningsgrupper.

Tabell 2: Kemiska egenskaper hos alkylhalider som tillsammans med solketal-5 och solketal-6 ska bilda etrar.

Egenskaper	Benzylbromid	Butylbromid	Etyljodid	2-Kloretanol	2-Kloretyl metyleter
Molekylformel	C_7H_7Br	C_4H_9Br	C_2H_5I	C_2H_5ClO	C_3H_7ClO
IUPAC-namn	bromomethylbenzene	1-bromobutane	iodoethane	2-chloroethanol	1-chloro-2-methoxyethane
Struktur					
Molekylvikt [g/mol]	171	137	156	80.5	94.5
Densitet [g/cm ³]	1.44	1.27	1.94	1.20	1.03
Kokpunkt [°C]	198	101	72.5	129	92.5
Smältpunkt [°C]	-3.0	-112	-111	-67.5	-55

Vid bildande av avskyddningsgrupper öppnas ringformationen som bildades vid acetonoidskyddningen av glycerol. Beroende av om eterbildning har skett av solketal-5 eller solketal-6 kommer avskyddningsgrupperna att se olika ut (figur 4) [8]. Både skyddade och avskyddade glyceroletrar av samma längd kommer att användas för att ytmodifiera CNC. Detta för att undersöka huruvida skyddning/avskyddning påverkar CNC:s mekaniska egenskaper.



Figur 4: Avskyddningsgrupper bildade av solketal-5 respektive solketal-6.

1.1 Syfte

Att utveckla och undersöka reaktionsbetingelser för kontrollerad syntes av solketal-5 och solketal-6, vilka sedan används för tillverkning av etrar med olika långa kolkedjor. Att använda bildade etrar som additiv i CNC-filmer för undersökning och jämförelse av deras inverkan på filmernas mekaniska egenskaper.

1.2 Avgränsningar

Vid syntes av glyceroletrar används endast kolkedjor med ett urval av längder. Enbart en CNC-film kommer att göras av varje erhållen glyceroleter.

1.3 Precisering av frågeställning

- I. Är det möjligt att framställa solketal-6?
- II. Vilka reaktionsbetingelser bör användas vid syntes av solketal-6?
- III. Påverkar kolkedjans längd eterbildning av acetonoidskyddad glycerol och/eller avskyddning av glyceroletrar?
- IV. Vilken inverkan på CNC-filmernas mekaniska egenskaper har de bildade etrarna då de används som additiv?

2 Experimentellt

Efter varje numrering (i.-iv.) i kapitel 2.3 och 2.4 beskrivs metoder med olika reaktionsbetingelser som har provats. De metoder som har använts för att fortsätta projektet hittas under respektive ämnes namn.

2.1 Material

Då flashkromatografi gjordes användes kiselgel (SiO_2) som stationär fas och DCM samt 10% MeOH i DCM som mobil fas. DCM och 10% MeOH i DCM brukades även som elueringsmedel när TLC utfördes. Efter TLC användes alltid framkallningsvätska bestående av $KMnO_4$ (3 g), K_2CO_3 (10 g) och vatten (300 ml). 0.6 ml $CDCl_3$ ($CHCl_3$) var lösningsmedlet som användes när NMR-prov togs. NaH; 60%, blandad i olja. MCC-källa: Avicel® PH-101.

2.2 Solketal-5

2.2.1 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol

Glycerol (20 ml, 270 mmol), aceton (50 ml, 680 mmol), hexan (50 ml, 380 mmol) och PTSA (0.5 g, 2.9 mmol) hölls i en rundkolv. Rundkolven fästes till en kylare och en Dean-Stark vattenfälla, vilken fylldes med torkmedel. Sus-

pensionen magnetomrördes och värmdes (80°C) i 12 timmar. För avlägsning av hexan rullindunstades lösningen varefter den filtrerades genom kiselplugg för borttagning av PTSA. Lösningen kulrörsdestillerades (70°C) under 40 min och därefter gjordes NMR-prov [9].

2.3 Solketal-6

- i. En suspension av glycerol (0.93 g, 10 mmol), 2-butynal dietylacetal (1.4 g, 10 mmol) och amberlite IR-120(H) (0.3 g, 0.96 mmol) magnetomrördes och värmdes (50°C) under 4 timmar. Därefter tillsattes etylacetat (1 ml, 10 mmol) och blandningen omrördes och värmdes ytterligare en timme. För att driva av etylacetat kulrörsdestillerades suspensionen. DCM (10 ml) och vatten (10 ml) adderades och den organiska fasen extraherades. Efter filtrering och rullindunstning togs NMR-prov [10].
- ii. En hypotes var att syntes av solketal-5 skedde snabbt och vid hög temperatur, medan bildande av solketal-6 krävde längre tid och lägre temperatur. Därför gjordes en blandning av glycerol (0.93 g, 10 mmol), 4-bromobenzaldehyd dietylacetal (1.13 g, 10 mmol), amberlite(H) (0.5 g, 1.6 mmol) och etylacetat (2 ml, 20 mmol), vilken omrördes i fyra dygn (rt). För avlägsnande av amberlite filtrerades suspensionen varpå den rullindunstades innan NMR-prov gjordes.
- iii. Glycerol (0.93 g, 10 mmol), imidazol (1.8 g, 26 mmol) och DMF (5 ml, 65 mmol) tillsattes en vial, innehållet magnetomrördes och värmdes (50°C) i 4 timmar. Suspensionen tvättades sedan med dietyler (10 ml) och etylacetat (10 ml) och den organiska fasen extraherades. Efter rullindunstning togs NMR-prov [11].
- iv. En suspension av glycerol (0.93 g, 10 mmol), 4-bromobenzaldehyd dietylacetal (1.13 g, 10 mmol), amberlite(H) (0.5 g, 1.6 mmol) och etylacetat (2 ml, 20 mmol) magnetomrördes och värmdes (90°C) i 3 timmar. Sedan filtrerades och rullindunstades blandningen varpå NMR-prov gjordes [12].

2.3.1 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol

Glycerol (11.3 g, 100 mmol), benzaldehyd (11.3 g, 110 mmol), amberlite(H) (5 g, 16 mmol) och etylacetat (20 ml, 200 mmol) omrördes och värmdes (90°C) i 5 timmar. Suspensionen filtrerades, rullindunstades och kulrörsdestillerades innan NMR-prov togs. För att rena produkten genomfördes flashkromatografi och TLC. Därefter delades produkten upp i tre fraktioner, vilka rullindunstades innan NMR-prov gjordes. För isolering av en av fyra isomerer tillsattes metanol (10 ml) och blandningen placerades i en frys (-15°C) [12].

2.4 Etrar syntetiserade av solketal-5 och solketal-6

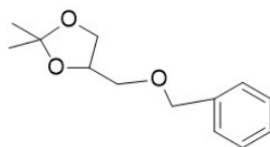
- i. Solketal-5 (1.3 g, 10 mmol), THF (13 ml, 160 mmol) och NaOH (0.40 g, 10 mmol) uppmättes i fyra rundkolv (100 ml). Till vardera rundkolv tillsattes en alkylhalid; butylbromid (1.37 g), etyljodid (1.56 g), 2-kloretanol (0.805 g) och 2-kloretyl metyleter (0.945 g), samtliga i kvantiteter motsvarande 10 mmol. Suspensionerna återloppskokades (80°C) i 5 timmar, varpå de tvättades med DCM (10 ml) och vatten (10 ml) och den organiska fasen extraherades. Efter rullindunstning togs NMR-prov [13].
- ii. Till varje lösning från tidigare försök (2.4i.) adderades THF (6 ml, 73 mmol) varpå de kylades (0°C). NaH (0.57 g, 10 mmol) höllades i respektive blandning. Efter 10 min tillsattes 1 ml av en alkyl (rt); butylbromid (9.3 mmol), etyljodid (12 mmol), 2-kloretanol (15 mmol) och 2-kloretyl metyleter (11 mmol). Därefter magnetomrördes och värmdes (50°C) blandningarna i 2 timmar varefter de upparbetades med DCM (10 ml) och vatten (10 ml) och

den organiska fasen extraherades. Lösningarna torkades över natriumsulfat, (Na_2SO_4). Efter rullindunstning och kulrörsdestillering gjordes NMR-prov.

- iii. Till två vialer innehållande solketal-6 (1.28 g, 10 mmol) och THF (6 ml, 73 mmol) tillsattes NaH (0.85 g, 15 mmol) i den ena och kaliumtertbutoxid (C_4H_9KO) (1.68 g, 15 mmol) i den andra. Vialernas innehåll magnetomrördes (rt) i 30 min innan 2-kloretyl metyleter (1.42 g, 15 mmol) adderades. Suspensionerna omrördes i 30 min (rt) innan temperaturen höjdes ($50^\circ C$) för ytterligare en timmes omrörning. Vardera blandning överfördes i en rundkolv (25 ml) och rullindunstades och kulrörsdestillerades innan NMR-prov togs.

2.4.1 4((benzyloxy)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane [S3]

En suspension av solketal-5 (1.32 g, 10 mmol), THF (6 ml, 73 mmol) och NaH (0.85 g, 15 mmol) magnetomrördes (rt) i 30 min innan benzylbromid (2.57 g, 15 mmol) tillsattes. Blandningen omrördes (rt) i 30 min innan temperaturen höjdes ($50^\circ C$) och omrördes ännu en timme. Därefter rullindunstades och kulrörsdestillerades suspensionen. Flashkromatografi och TLC genomfördes varpå produkten delades upp i tre fraktioner, vilka rullindunstades innan NMR-prov gjordes.



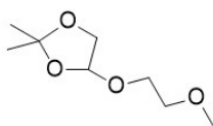
4-((benzyloxy)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane

Chemical Formula: $C_{13}H_{18}O_3$

Molecular Weight: 222.28

2.4.2 4-(2-methoxyethoxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane [S4]

Solketal-5 (1.32 g, 10 mmol), THF (6 ml, 73 mmol) och NaH (0.85 g, 15 mmol) uppmättes och magnetomrördes (rt) under 30 min innan 2-kloretyl metyleter (0.945 g, 10 mmol) tillsattes. Suspensionen omrördes 1.5 timmar därutöver, först 30 min (rt) innan temperaturen höjdes ($50^\circ C$). Blandningen rullindunstades och kulrörsdestillerades. Sedan gjordes flashkromatografi och TLC från vilket två fraktioner valdes, vilka rullindunstades och gjordes NMR-prov på.



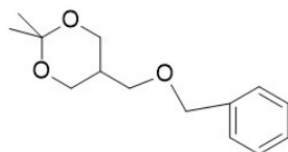
4-(2-methoxyethoxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane

Chemical Formula: $C_8H_{16}O_4$

Molecular Weight: 176.21

2.4.3 5-((benzyloxy)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane [S5]

En blandning av solketal-6 (1.28 g, 10 mmol), THF (6 ml, 73 mmol) och NaH (0.85 g, 15 mmol) magnetomrördes (rt) i 30 min innan benzylbromid (2.57 g, 15 mmol) adderades. Omrörningen (rt) fortsatte i 30 min innan temperaturen höjdes ($50^\circ C$) för ytterligare en timmes omrörning. Suspensionen rullindunstades och kulrörsdestillerades. Flashkromatografi och TLC utfördes och produkten delades upp i tre fraktioner, vilka rullindunstades och togs NMR-prov på.



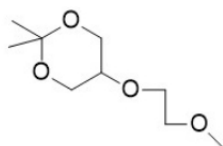
5-((benzyloxy)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane

Chemical Formula: $C_{14}H_{20}O_3$

Molecular Weight: 236.31

2.4.4 5-(2-methoxyethoxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane [S6]

Solketal-6 (1.28 g, 10 mmol), THF (6 ml, 73 mmol) och NaH (0.85 g, 15 mmol) magnetomrördes (rt) i 30 min. Därefter tillsattes 2-kloretyl metyleter (1.42 g, 15 mmol) och suspensionen omrördes ytterligare 1.5 timmar, först 30 min (rt) varefter temperaturen höjdes (50°C). Suspensionen rullindunstades och kulrörsdestillerades innan flashkromatografi och TLC utfördes. Sedan gjordes NMR-prov.



5-(2-methoxyethoxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane

Chemical Formula: $C_9H_{18}O_4$

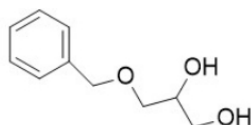
Molecular Weight: 190.24

2.5 Bildande av avskyddningsgrupper

Samma metod har använts för syntetisering av alla avskyddningsgrupper.

2.5.1 3-(benzyloxy)propane-1,2-diol [S7]

En blandning av vatten (8 ml, 440 mmol), acetonitril (2 ml, 38 mmol), PTSA (0.3 g, 1.7 mmol) och 4((benzyloxy)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane (0.618 g, 2.8 mmol) (kapitel 2.4.1) magnetomrördes (80°C) i 3 timmar. Suspensionen rullindunstades och kulrörsdestillerades innan flashkromatografi och TLC genomfördes. En fraktion valdes ut, vilken rullindunstades innan NMR-prov togs [14].



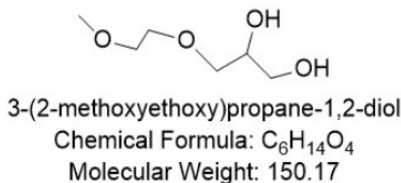
3-(benzyloxy)propane-1,2-diol

Chemical Formula: $C_{10}H_{14}O_3$

Molecular Weight: 182.22

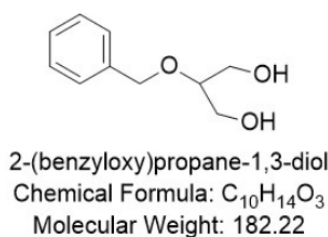
2.5.2 3-(2-methoxyethoxy)propane-1,2-diol [S8]

Vatten (8 ml, 440 mmol), acetonitril (2 ml, 38 mmol), PTSA (0.3 g, 1.7 mmol) och 4-(2-methoxyethoxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane (0.012 g, 0.068 mmol) (kapitel 2.4.2) magnetomrördes och värmdes (80°C) i 3 timmar. Blandningen rullindunstades och kulrörsdestillerades varefter flashkromatografi och TLC gjordes. Därefter valdes en fraktion ut, vilken rullindunstades innan NMR-prov gjordes [14].



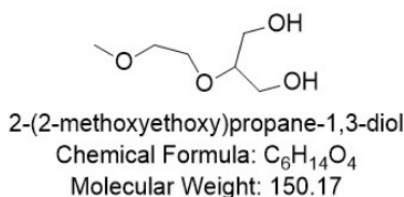
2.5.3 2-(benzyloxy)propane-1,3-diol [S9]

I en vial hälldes vatten (8 ml, 440 mmol), acetonitril (2 ml, 38 mmol), PTSA (0.3 g, 1.7 mmol) och 5-((benzyloxy)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane (0.825 g, 3.49 mmol) (kapitel 2.4.3). Blandningen magnetomrördes och värmdes (80°C) under 3 timmar. Därefter rullindunstades och kulrörsdestillerades suspensionen. Flashkromatografi och TLC genomfördes och därifrån valdes två fraktioner ut, vilka rullindunstades och NMR-prov togs [14].



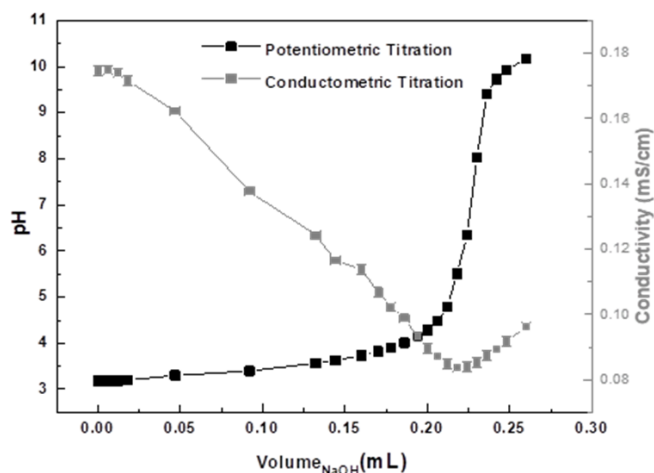
2.5.4 2-(2-methoxyethoxy)propane-1,3-diol [S10]

En suspension av vatten (8 ml, 440 mmol), acetonitril (2 ml, 38 mmol), PTSA (0.3 g, 1.7 mmol) och 5-(2-methoxyethoxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane (0.405 g, 2.13 mmol) (kapitel 2.4.4) magnetomrördes och värmdes (80°C) i 3 timmar. Efter det rullindunstades och kulrörsdestillerades blandningen. Flashkromatografi och TLC utfördes och två fraktioner valdes ut, vilka rullindunstades innan NMR-prov gjordes [14].



2.5.5 Syrahydrolys av MCC

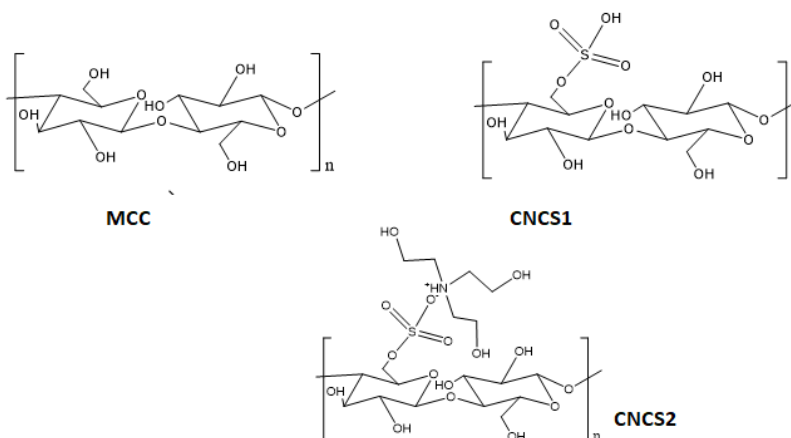
Svavelsyra (64-vikt%) värmdes (45°C) innan MCC (40 g) tillsattes. Suspensionen omrördes i två timmar varefter lösningen hälldes i destillerat vatten (7 l). Därefter centrifugerades blandningen och konduktometrisk titrering genomfördes för avlägsnande av överskott av svavelsyra. Konduktiviteten kontrollerades och värdena plottades i ett diagram (figur 5). Genom konduktometrisk titrering var det möjligt att fastställa att koncentrationen av svavel bundet till CNC var 300 µmol/g.



Figur 5: Konduktivitetsvärdena plottade i diagram.

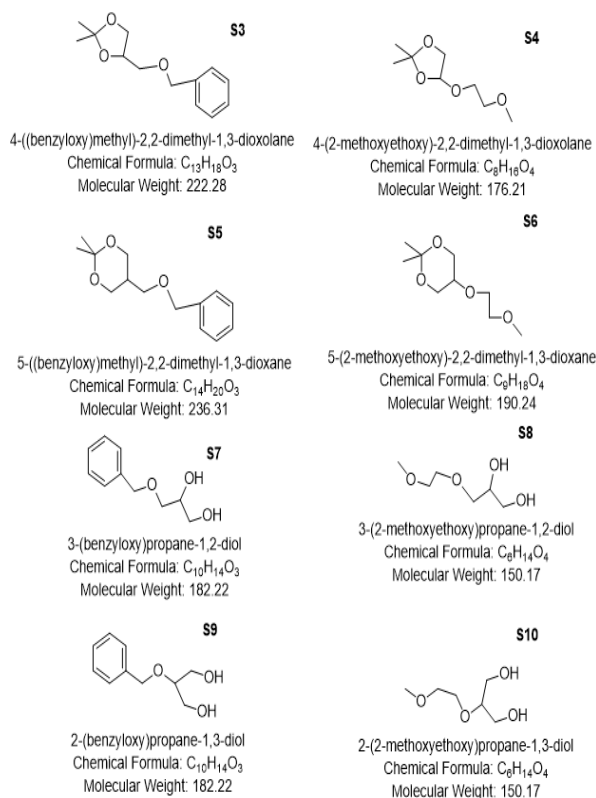
2.6 Tillverkning av CNC-filmer

Blandningen som skulle utgöra den första filmen (CNCS1) tillverkades genom att blanda CNC (0.6 g, 180 μmol) och destillerat vatten, med en total volym på 30 ml. Därefter gjordes en suspension som skulle bilda ytterligare nio filmer. 5.4 g CNC (vilket motsvarade 0.6 g per film) tillsattes destillerat vatten (270 ml). Koncentrationen svavel bundet till CNC var 300 $\mu\text{mol/g}$, ekvivalent med 1.62 mmol svavel (300 $\mu\text{mol/g} \times 5.4 \text{ g}$). Därför adderades 1.62 mmol (241.4 g) trietanolamin (TEA) till suspensionen. I film nummer två (CNCS2) brukades 30 ml av den bildade suspensionen (CNC och TEA). Till resterande filmer (CNCS3-CNCS10) användes 30 ml av den tillverkade suspensionen och en glyceroleter (S3-S10) (tabell 3). Massa adderad glyceroleter (S3-S10) i varje film motsvarade 180 μmol (figur 6). Varje glyceroleter tillsammans med TEA utgjorde 8-9 vikt% av filmerna. Additiv S8 fanns det endast lite av, till den tillsattes lösningmedel som blandades i suspensionen (CNCS8). Vardera blandning magnetomrördes (rt) i 15 min varefter de sonikerades i fem min för dispergering av CNC. Därefter hälldes lösningarna i petriskålar som placerades i ugn (45°C) där de fick stå tills att de hade torkat, vilket tog 1.5 dygn.



Tabell 3: Innehållet i respektive film. Massan (S [mg]) anger hur många mg av varje additiv filmen innehåller. Procentandelen (S [%]) visar hur många procent glyceroletrarna utgör av filmerna.

Prov nr	Innehåller	S [mg]	S [%]
CNCS1	CNC	-	-
CNCS2	CNC + TEA	-	-
CNCS3	CNC + TEA + S3	32	5.3
CNCS4	CNC + TEA + S4	40	6.7
CNCS5	CNC + TEA + S5	34	5.7
CNCS6	CNC + TEA + S6	36	6.0
CNCS7	CNC + TEA + S7	32	5.3
CNCS8	CNC + TEA + S8	-	-
CNCS9	CNC + TEA + S9	36	6.0
CNCS10	CNC + TEA + S10	40	6.7



Figur 6: Kemiska strukturer hos syntetiserade glyceroletrar, vilka utgör additiv i CNC-filmer.

3 Validering av resultat

Nedanstående metoder användes för att verifiera erhållna resultat.

3.1 NMR-spektroskopi

¹H och ¹³C är exempel på isotoper med ett magnetiskt moment, vilket betyder att de snurrar runt en axel. Vid avsaknad av ett yttre magnetiskt fält snurrar de slumpmässigt, men då de placeras mellan poler hos ett starkt magnetfält antar det specifika orienteringar. Orienteringen är antingen parallell eller antiparallell mot det yttre magnetfältet. Då parallell orientering innebär en lägre energi kommer den att gynnas framför antiparallell orientering. Om kärnorna blir bestrålade med elektromagnetisk strålning med särskild frekvens absorberar de energi och övergår till det högre energitillståndet. När detta sker är kärnan i resonans med den pålagda strålningen, vilket ger namnet nuclear magnetic resonance (NMR). Frekvensen som erfordras för resonans beror av det yttre magnetfältets styrka och kärnans identitet [15].

3.2 FTIR-spektroskopi

FTIR (Fourier-transform infrared) visar vilka vågtal (fotonenergier) som absorberas av provet, där vågtalet är proportionellt mot energin. Att grafen dalar betyder att energin har absorberats av ämnet, vilket indikerar att ämnet har en

funktionell grupp som absorberar just den energin. FTIR kan identifiera om provet innehåller de funktionella grupper som absorberar specifika vågtal av ljus. Ljusets intensitet (%) plottas mot vågtalet (cm^{-1}) i ett FTIR-spektrum [16].

4 Karaktärisering av CNC-filmer

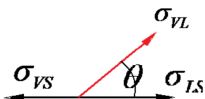
Följande metoder användes för att utvärdera filmernas egenskaper.

4.1 Dragprov

Dragprov används för att bedöma hur materialet agerar under påfrestningar. Det som undersöks är hur spänningar förhåller sig till töjningar i materialet. Detta görs genom att provet belastas med en ökande kraft tills brott sker samtidigt som töjningen mäts kontinuerligt. Kraften omvandlas till spänning genom division med provets tvärsnittsarea [17].

4.2 Vattenresistens

Ett ämnes vattenresistens kan mätas genom att bestämma hur mycket vatten materialet absorberar efter en tidsenhet. Detta görs genom att väga provet före och efter det har varit i vatten i en specifik tid. Ytterligare ett sätt att analysera ett ämnes vattenresistens är genom att bestämma kontaktvinkeln, den vinkel som bildas mellan det fasta materialet som undersöks och en vattendroppe när droppen placeras på materialet. Kontaktvinkelns värde följer Youngs ekvation, vilken används för att fastställa det fasta ämnets vätbarhet. Vätbarheten beror på vätskans förmåga att bibehålla kontakt med en fast yta. Detta avgörs av förhållandet mellan tre krafter; kraften från vattendroppen som verkar på den fasta ytan (σ_{LV}), kraften mellan den fasta ytan och den omgivande luften (σ_{SV}) samt kraften mellan luften och vattendroppen (σ_{VL}). Kontaktvinkeln (θ) är resultatet av jämvikt mellan de tre krafterna (figur 7). Ju lägre kontaktvinkel, desto mer hydrofilt är det fasta materialet. Ämnet är hydrofobiskt om vinkeln är större än 90° [18].

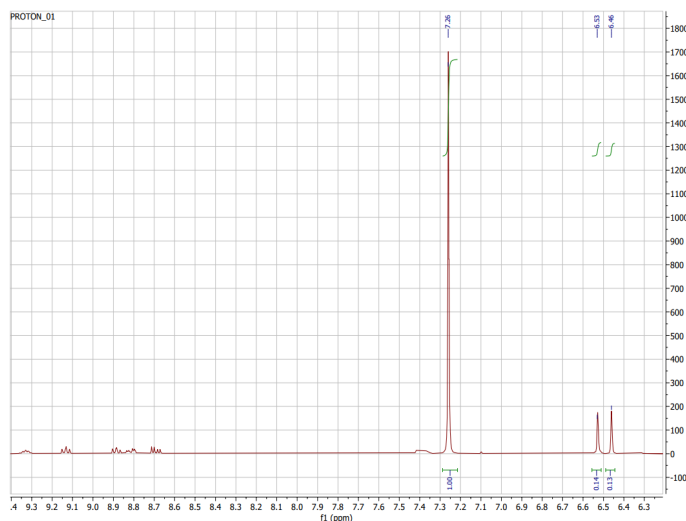
$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{VL} \cos \theta$$


Figur 7: Youngs ekvation, vilken kontaktvinkeln följer.

5 Resultat och diskussion

Solketal-5 erhöles genom en kondensationsreaktion mellan glycerol och aceton, med en syra som katalysator (PTSA). PTSA utgjorde 0.51 vikt%. Vid syntesen användes en Dean-Stark vattenfälla för borttagning av bildat vatten. Då aceton har låg kokpunkt (56°C) avlägsnas även det. Därför användes ett högt molförhållande glycerol:aceton (1:4). N. Suriyaprapadilok och B. Kitiyanana har provat olika reaktionsbetingelser vid tillverkning av solketal-5 för att optimera utbytet. De testade tre olika molförhållanden mellan glycerol:aceton (1:2, 1:4 och 1:6). Deras slutsats var att utbytet ökade med större skillnad i molförhållande. De använde 2 vikt% PTSA och reaktionen gick i 12 timmar utan avlägsnande av vatten. N. Suriyaprapadilok och B. Kitiyanana har använt en högre vikt% syrakatalysator, men då inget vatten togs bort under reaktionen minskade syrans styrka och reaktionen började gå i motsatt riktning [19]. Då

solketal-5 hade kulrörsdestillerats (70°C) i 40 min gjordes NMR-prov som visade att produkten var ren och ingen vidare upprenning fordrades (figur 8). Dock hade produkten en rödaktig färg trots att den ska vara genomskinlig, vilket kan bero på någon förorening (figur 9).

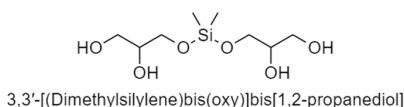


Figur 8: NMR-spektra av solketal-5.



Figur 9: Solketal-5

Flera försök utfördes för tillverkning av solketal-6. Först gjordes en suspension av glycerol och 2-butynal dietylace-tat med en syrakatalysator (amberlite(H)). Blandningen omrördes i totalt fem timmar (50°) och efter extraktion av den organiska fasen togs NMR-prov. Resultatet av NMR visade att solketal-6 inte hade bildats. Då solketal-6 all-tid bildas tillsammans med solketal-5 var en hypotes att syntes av solketal-5 skedde snabbt och vid hög tempera-tur, medan solketal-6 bildades efter längre tid och vid lägre temperatur. Därför gjordes en suspension av glycerol, 4-bromobenzaldehyd, amberlite(H) och etylacetat, vilken magnetomrördes (rt) i fyra dygn. NMR-prov av produk-ten visade att solketal-5 hade syntetiserats men inte solketal-6. I nästa försök magnetomrördes och värmdes (50°) en blandning av glycerol, imidazol och DMF i fyra timmar varefter den organiska fasen extraherades. NMR-prov gjor-des, vilket visade att solketal-6 inte hade syntetiserats, utan möjligen en förening av glycerolmolekyler sammanbund-na av kisel (figur 10).



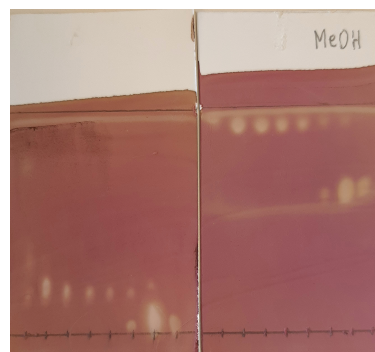
Figur 10: Möjlig erhållen produkt vid försök att syntetisera solketal-6 från glycerol och imidazol.

Därefter magnetomrördes och värmdes (90°) en blandning av glycerol, 4-bromobenzaldehyd dietylace-tal, amberlite(H) och etylacetat i tre timmar. NMR-prov av blandningen visade att solketal-6 hade framställts (figur 11). För att erhålla tillräckligt med solketal-6 för tillverkning av etrar gjordes en liknande reaktion i större skala (×10). Glycerol, benzaldehyd, amberlite(H) och etylacetat omrördes och värmdes (90°) i fem timmar. Efter filtrering gjordes NMR-prov av lösningen som visade att solketal-6 hade syntetiserats tillsammans med solketal-5. För att rena produkten och avlägsna solketal-5 gjordes flashkromatografi och TLC (figur 12) varpå produkten delades upp i tre fraktioner. NMR-prov gjordes på varje fraktion där endast en innehöll solketal-6, och även lite solketal-5. Denna fraktion användes för att tillverka etrar. För isolering av en isomer av solketal-6 genom kristallination hällades metanol (10 ml) i lösning-

en och den placerades i en frys (-15°C). Lösningen kristalliniserades dock inte. Enligt L. Chen med flera [12] börjar syntesen av solketal-6 först efter tre timmar och dess utbyte är som högst när reaktionen har gått i 11 timmar. De har även provat olika temperaturer vid tillverkning av solketal-6 och kommit fram till att reaktionen är optimal vid en temperatur mellan 80-100°C. Temperaturen som användes var 90°C, dock pågick reaktionen endast i fem timmar och både solketal-6 och solketal-5 bildades. För att erhålla mer solketal-6 i förhållande till solketal-5 i framtida försök kan man därför låta reaktionen fortgå under längre tid. Att den solketal-6 som användes för att tillverka etrar även innehöll solketal-5 kan ha påverkat möjligheten att jämföra etrarna.



Figur 11: Bildad solketal-6, innan amberlite(H) har filtrerats bort.

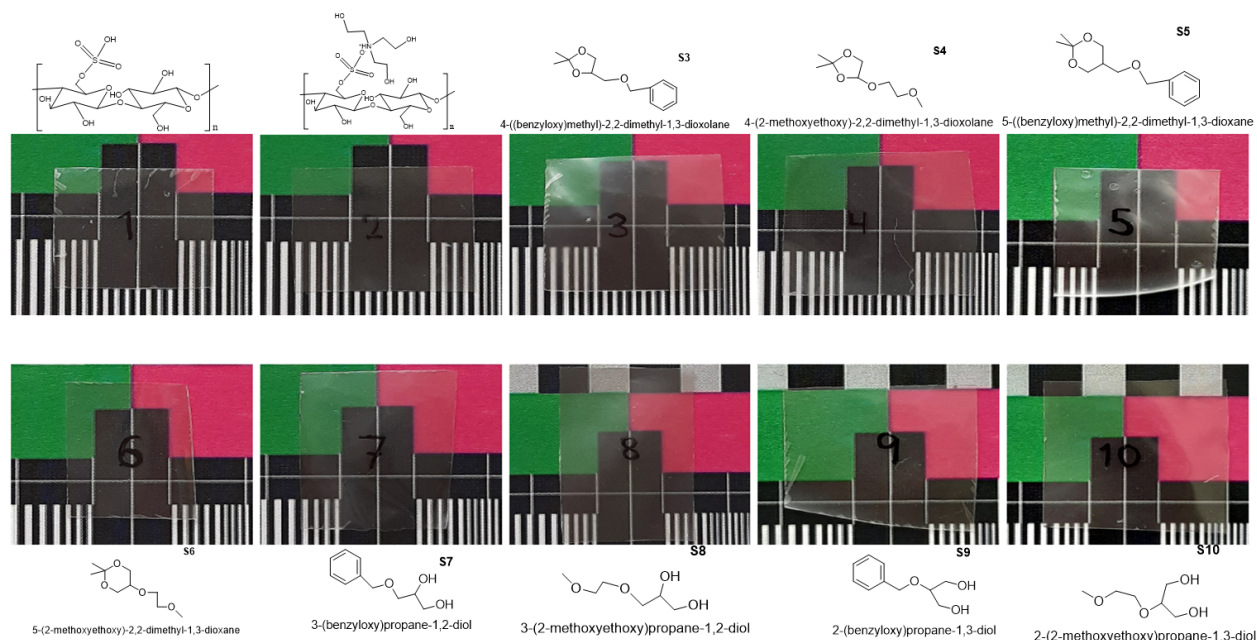


Figur 12: TLC med framkallningsvätska av solketal-6.

Olika metoder provades för eterfiering av solketal-5 och solketal-6. Först testades att tillverka fyra etrar av solketal-5 och alkylhaliderna; butylbromid, etyljodid, 2-kloretanol och 2-kloretyl metyleter. Till vardera suspension tillsattes NaOH och THF varpå suspensionerna återloppskokades (80°C) i fem timmar. Därefter togs NMR-prov, vilka visade att etrar inte hade bildats. Detta kan ha berott på att NaOH inte löste sig i blandningarna och ej var tillräckligt reaktiv. Därför gjordes ett försök med en annan bas, NaH. Till varje suspension från tidigare försök adderades THF, NaH och 1 ml av samma alkylter som tidigare, varefter blandningarna magnetomrördes och värmdes (50°C) i två timmar. De organiska faserna extraherades och NMR-prov gjordes. Proverna visade att samtliga reaktioner hade bildat etrar. Utbytet var dock ca 10-20 vikt% för alla lösningar, utom för reaktionen mellan solketal-5 och 2-kloretyl metyleter där det var ca 80-90 vikt%. För att ytterligare undersöka vilken bas som var bäst för eterfiering gjordes två suspensioner bestående av solketal-6, 2-kloretyl metyleter och THF. NaH tillsattes en av suspensionerna och kaliumtertbutoxid den andra. Båda blandningarna magnetomrördes i totalt 1.5 timme innan NMR-prov gjordes. NMR-proven visade att reaktionen hade fungerat för den suspension som innehöll NaH, men inte för blandningen med kaliumtertbutoxid. Därför valdes NaH som bas för syntes av samtliga etrar, där alla tillverkades enligt samma metod. Fyra etrar gjordes; två av solketal-5, den ena syntetiserad med benzylobromid och den andra av 2-kloretyl metyleter och två stycken av solketal-6, syntetiserade med samma alkylhalider. 2-kloretyl metyleter (C_3H_7ClO) användes då den hade eterfierats i det första försöket med solketal-5 och NaH och benzylobromid (C_7H_7Br) valdes eftersom den har en längre kolkedja. Detta för att möjliggöra jämförelse av etrarnas påverkan på CNC:s egenskaper beroende på kolkedjans längd. Etrarna användes för att bilda avskyddningsgrupper, där ringformationen hos solketal-5 respektive solketal-6 öppnades. Varje eter blandades med vatten, acetonitril och PTSA varefter de magnetomrördes och värmdes (80°C) i tre timmar. Bildandet av avskyddningsgrupper bekräftades genom NMR-prov. Både de skyddade och avskyddade formerna av respektive eter brukades som additiv i CNC-filmer. Detta gjordes för att undersöka hur CNC:s mekaniska egenskaper påverkades av om glyceroletern som användes var skyddad eller inte.

5.1 Filmernas transparens

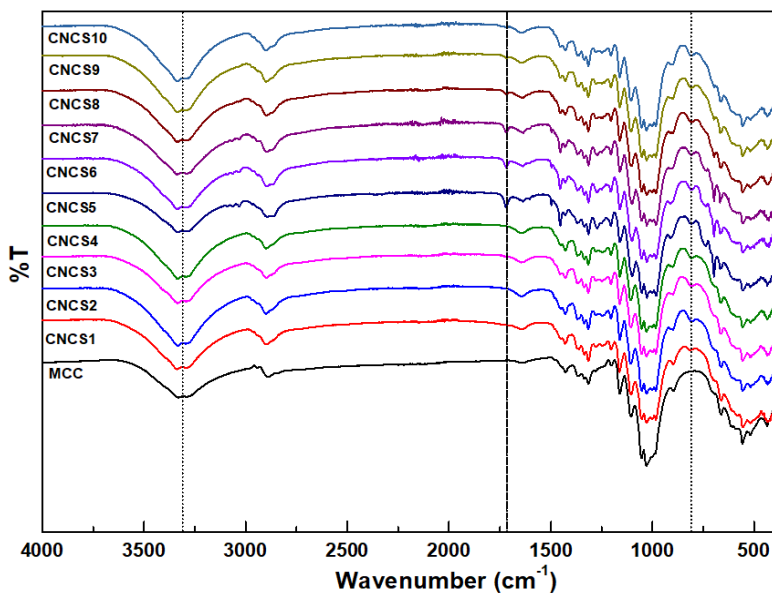
Samtliga filmer som framställdes var genomskinliga (figur 13). Det finns knappt någon märkbar optisk skillnad mellan filmen med enbart CNC (CNCS1), den med CNC och TEA (CNCS2) och de flesta av filmerna som dessutom innehåller etrar. Filmerna CNCS3 och CNCS5 är inte lika klara som resterande filmer. CNCS3 är syntetiserad från solketal-5 och benzylbromid, medan CNCS5 har bildats från solketal-6 och benzylbromid. Således finns det inget som indikerar att solketal-5 eller solketal-6 bidrar till mer genomskinliga filmer. Glyceroletarna i både CNCS3 och CNCS5 är framställda av benzylbromid, vilket kan tala för att ett additiv med en längre kolkedja ger mindre genomskinliga filmer. Dock är filmerna som innehåller motsvarande avskyddade glyceroletar (CNCS7 respektive CNCS9) helt genomskinliga. I figur 13 syns endast delar av varje film, vilket kan vara missvisande om filmerna är ojämna.



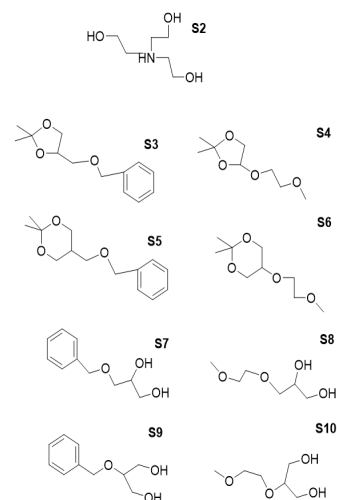
Figur 13: CNC-filmer med olika additiv. Överst från vänster till höger är filmerna CNCS1-CNCS5. På raden under syns filmerna CNCS6-CNCS10 från vänster till höger.

5.2 FTIR-analys

FTIR-spektroskopi gjordes på samtliga CNC-filmer för att verifiera att de innehöll de funktionella grupper som förutsattes. Resultatet av spektroskopin syns i figur 14. De tre svarta lodräta linjerna visar olika funktionella grupper som finns i filmerna. Linjen längst till vänster (vågta 3300) visar en dal i grafen som indikerar att hydroxylgrupper finns. Linjen i mitten (vågta 1700) visar att filmerna CNCS5, CNCS6 och CNCS7 innehåller en karbonylgrupp. Detta anger att det finns oreagerad benzaldehyd i proverna. Benzaldehyd användes för att framställa solketal-6 och CNCS5 samt CNCS6 är båda etrar av solketal-6 (figur 15). Film CNCS7 har ett additiv bestående av en eter av benzylbromid och avskyddad solketal-5 och därför borde det inte finnas någon karbonylgrupp där. Dalen i spektrat kan dock bero på någon förorening. För att avlägsna karbonylgrupperna kan filmerna tvättas med destillerat vatten. Dalen som syns vid vågta 1010-1050 indikerar att filmerna CNCS3-CNCS10 innehåller etrar. Den lodräta linjen längst till höger (vågta 810) visar att det finns etrar i proven CNCS2-CNCS10, vilka är esterbindningarna mellan CNC och TEA.

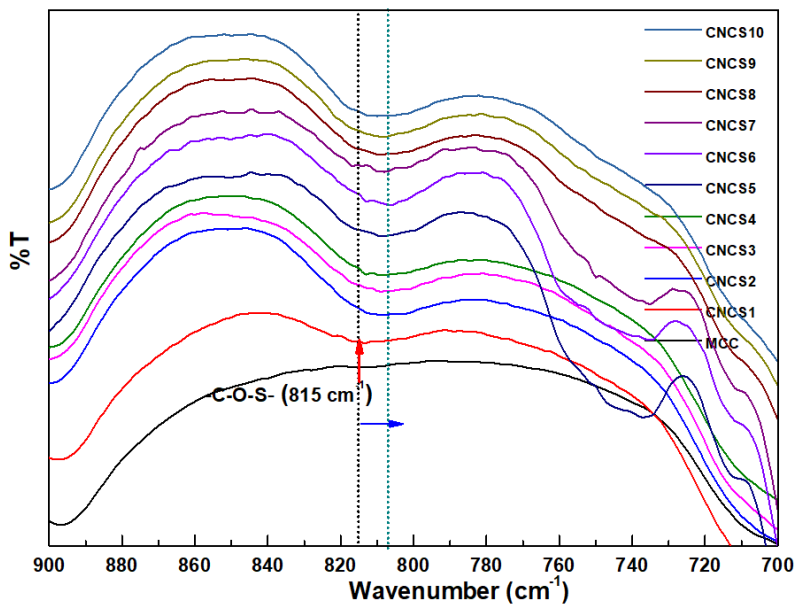


Figur 14: Resultat av FTIR-spektroskopi av CNC-filmerna.



Figur 15: Additiv i filmerna CNCS2-CNCS10.

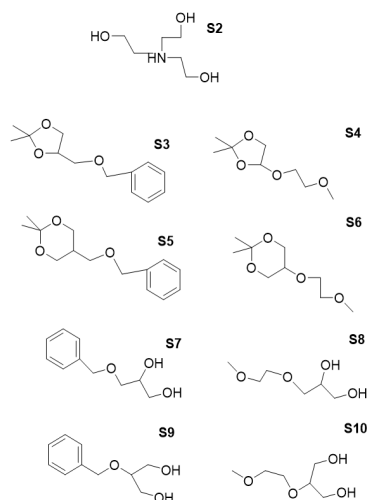
Nedanstående bild (figur 16) är en inzoomad version av bilden ovan (figur 14). Frekvensen och därmed även vågtalet minskar när massan hos ett ämne ökar. Detta innebär att vågtalet förskjuts åt höger då additiv används. Filmerna CNCS2-CNCS10 innehåller TEA och till filmerna CNCS3-CNCS10 har även glyceroletrar adderats. Dessa additiv medför därmed en sänkning av vågtalet i jämförelse med filmen som bara består av CNC (CNCS1).



Figur 16: Inzoomad del av bilden ovan.

5.3 Dragprovstest av filmer

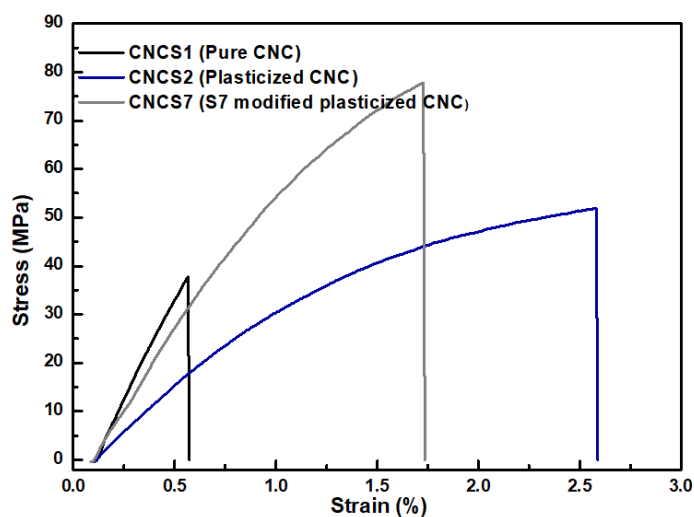
Ett av projektets mål var att modifiera CNC med additiv för att försöka bilda flexibla filmer som också var starka. Vid dragprovstest undersöks hur starka filmerna är genom mätning av dragstyrkan. Flexibiliteten bestäms genom att mäta töjningen. Enbart CNC (CNCS1) är relativt starkt (39.2 MPa) men inte flexibelt (0.6%) (tabell 4). Då TEA adderas (CNCS2) ökar både styrkan och flexibiliteten hos filmen och CNCS2 har det högsta töjningsvärdet av alla filmerna (2.2%). Filmerna CNCS3-CNCS10 har en lägre töjning än CNCS2, men töjningen och dragstyrkan är högre hos alla filmer i jämförelse med CNCS1. CNCS10, CNCS7 och CNCS3 är filmerna med störst dragstyrka (62.1, 60.1 och 59.4 MPa). Dessa filmer har också några av de högsta töjningsvärdena (1.2, 1.6 och 1.4 %). Både film CNCS3 och CNCS7 är etrar syntetiserade av benzylobromid och solketal-5, där CNCS7 är avskyddad (figur 17). Detta talar för att en längre kolkedja ger starkare och mer flexibla filmer. Dock är CNCS10 en eter av 2-kloretyl metyleter och avskyddad solketal-6. CNCS10 har högst dragstyrka av alla filmer (62.1), men dess töjning (1.2%) är mindre än CNCS3:s och CNCS7:s töjning (1.4 och 1.6%) (figur 18).



Tabell 4: Erhållna resultat från dragprovstest för samtliga filmer. *standardavvikelse.

Prov nr	Dragstyrka [MPa]	Töjning [%]
CNCS1	39.2(3.2)*	0.6(0.06)
CNCS2	57.4(7.8)	2.2(0.4)
CNCS3	59.4(5.0)	1.4(0.1)
CNCS4	52.3(6.0)	1.0(0.08)
CNCS5	50.8(3.6)	0.9(0.08)
CNCS6	51.3(3.5)	1.4(0.1)
CNCS7	60.1(6.4)	1.6(0.2)
CNCS8	40.2(2.3)	0.7(0.09)
CNCS9	43.8(7.9)	1.0(0.2)
CNCS10	62.1(5.4)	1.2(0.1)

Figur 17: Additiv i CNC-filmer (CNCS2-CNCS10).



Figur 18: Resultat av dragprov för filmerna CNCS1, CNCS2 och CNCS7 plottade i graf.

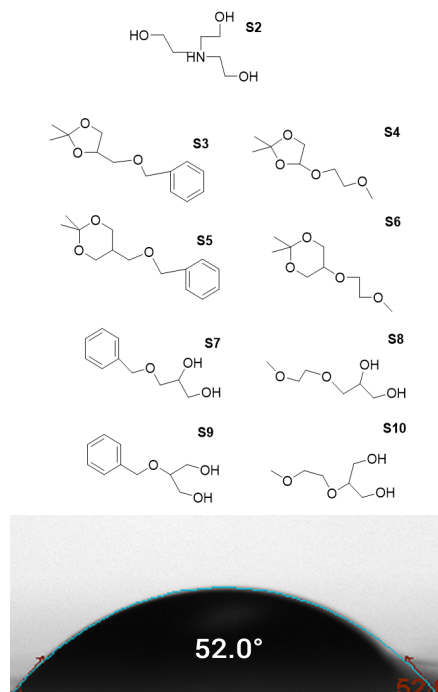
Filmen med additiv som har lägst dragstyrka (40.2 MPa) och lägst töjning (0.7%) är CNCS8, vilken ligger ganska nära CNCS1:s värden (39.2 MPa; 0.6%). Vid tillverkning av filmerna fanns det endast lite material av glyceroletern (S8; figur 17) som skulle användas i CNCS8. I vialen med den eter tillsattes lösningsmedel och blandningen hällades i CNC-suspensionen. Att det är denna film som har lägst styrka och flexibilitet indikerar därför att glyceroletrarna förbättrar filmernas egenskaper. Etrarna som har syntetiserats har liten skillnad i kolkedja. För att undersöka om CNC skulle kunna bli ännu mer flexibelt och fortfarande vara starkt skulle glyceroletrar med längre kolkedjor kunna provas som additiv. Med etrar med få kol finns många hydroxylgrupper nära varandra som kan bilda vätebindningar, vilket gör materialet starkt. Om kolkedjorna är längre kommer CNC inte kunna packas lika tätt och hydroxylgrupperna kommer att ha ett större avstånd sinsemellan. Då kan färre vätebindningar bildas och materialet kan bli mer flexibelt.

5.4 Filmernas vattenresistens

Ju större kontaktvinkeln är mellan ett fast material och en vattendroppe, desto mer hydrofobiskt är materialet. Cellulosa har låg vattenresistens och ett av projektets mål var att tillverka filmer med högre vattenresistens än enbart CNC genom modifiering med glyceroletrar. Därmed eftersträvades en stor kontaktvinkel. Filmen med endast CNC (CNCS1) hade en kontaktvinkel på 62.6° (tabell 5). Då TEA är hydrofilt blev vinkeln mindre när det adderades (CNCS2): 37.4°. CNCS3 gav upphov till högst kontaktvinkel av alla filmer: 68.2°, vilken innehåller eter av solketal-6 och benzylbromid. Resterande filmer (CNCS4-CNCS10) hade en lägre kontaktvinkel än CNCS1, dock innehåller dessa filmer TEA och alla har en högre kontaktvinkel än CNCS2. Filmerna med högst kontaktvinkel efter CNCS3 och CNCS1, är CNCS10 och CNCS8 (52.0° respektive 50.5°). Additivet i CNCS10 är en eter av avskyddad solketal-6 och 2-kloretyl metyleter (figur 19). I CNCS8 har en eter från avskyddad solketal-5 och 2-kloretyl metyleter adderats, dock fanns bara lite av den eter (S8). CNCS8:s värde för kontaktvinkel är hög (50.5°). Detta trots att den filmen nästan enbart innehåller CNC och TEA, vilket är vad CNCS2 består av, som ger upphov till en lägre vinkel (37.4°). Det tyder på att även små mängder glyceroletrar gör CNC-filmerna mer vattenresistenta då alla även innehåller TEA. Av filmerna med skyddade etrar (CNCS3-CNCS6) är de högsta värdena för kontaktvinkeln 68.2° och 42.9° (CNCS3 och CNCS5). Dessa två filmer innehåller etrar syntetiserade av benzylbromid och solketal-5 respektive solketal-6. Gällande filmerna som innehåller avskyddade glyceroletrar är det filmerna som har etrar syntetiserade av 2-kloretyl metyleter som har de högsta kontaktvinklarna; 50.5° och 52.0° (CNCS8 respektive CNCS10).

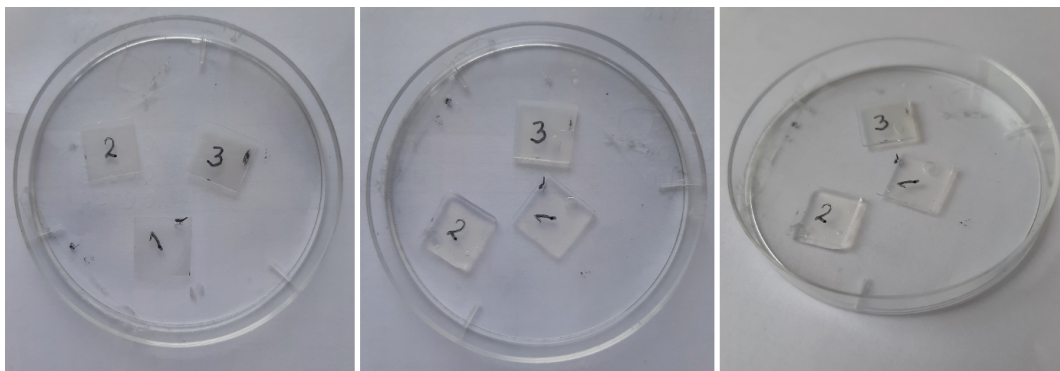
Tabell 5: Resultat av mätningar av filmernas vattenre-sistens. *standardavvikelse.

Prov nr	Vattenabsorption [%]	Kontaktvinkel [°]
CNCS1	165(212)*	62.6
CNCS2	1230(565)	37.4
CNCS3	773(87.6)	68.2
CNCS4	1580(1450)	41.7
CNCS5	901(313)	42.9
CNCS6	3470(4230)	35.7
CNCS7	591(226)	28.7
CNCS8	632(104)	50.5
CNCS9	683(135)	35.2
CNCS10	730(430)	52.0



Figur 19: Mätning av kontaktvinkeln av film CNCS10.

Vattenabsorptionen undersöktes genom att tre bitar från varje film (1×1 cm) vägdes varefter de lades i destillerat vatten. Efter att de hade varit i vatten i fem minuter vägdes varje bit återigen för att se hur mycket vatten de hade absorberat (figur 20). Enligt resultaten har CNCS1 absorberat minst vatten (165%) (tabell 5). Då TEA är hydrofilt ökar absorptionen när det adderas (CNCS2): 1230%. Filmerna som har absorberat mest vatten är CNCS4 och CNCS6 (1580% respektive 3470%), vilka är skyddade glyceroletrar av 2-kloretyl metyleter. Detta indikerar att dessa filmer-na är mest hydrofila, vilket innebär att de också borde ha de lägsta kontaktvinklarna. CNCS4 och CNCS6:s kontakt-vinklar är 41.7° och 35.7°, medan de minsta vinklarna är 28.7° och 35.2° (CNCS7 respektive CNCS9). CNCS7 och CNCS9 skapar de minsta vinklarna och har bland de lägsta vattenabsorptionerna (591% respektive 683%), trots att en lägre kontaktvinkel borde innebära högre vattenabsorption. Att vattenabsorptionen och kontaktvinkeln inte följer varandra kan orsakas av att det finns hydrofobiska delar i additiven, vilket gör ytan hydrofob. Att vattenabsorptionen blir högre i filmerna med additiv kan bero på att additiven binder starkt till CNC-ytan så att lagren av CNC separeras. Detta förklarar varför vissa modifierade filmer absorberar mer vatten än enbart CNC trots att de har en stor kontaktvinkel (CNCS3). Standardavvikelsen är stor för flera filmer, exempelvis 1450% och 4230% (CNCS4 respektive CNCS6), vilket kan bero på mätfel. Det är även möjligt att filmerna har varit ojämna och om de olika bitarna från varje film innehåller olika mycket additiv kan det ge skillnader i vattenabsorptionen. Mätningarna visar att de avskyddade glyceroletrarna absorberar minst vatten. Hos dessa filmer (CNCS7-CNCS10) kan ingen trend av vattenabsorption ses från om etern är syntetiserad av solketal-5 respektive solketal-6, eller benzylbromid respektive 2-kloretyl metyleter.



Figur 20: Till vänster: vägda delar av en film som ska läggas i destillerat vatten. I mitten: samma filmdelar efter att de varit i vatten i fem minuter. Till höger: delar av filmer som har varit i vatten i fem minuter sett snett ovanifrån.

Uvärdering av CNC-filmernas resultat från dragprovstest och vattenresistens visar att flera filmer har blivit starkare, mer flexibla och fått högre vattenresistens vid jämförelse med enbart CNC (CNCS1). CNCS1:s resultat vid dragprov var 39.2 MPa och 0.6% och vid test av vattenresistens erhöles kontaktvinkeln 62.6° och vattenabsorptionen 165%. CNCS3 är en film som har blivit starkare (59.4 MPa), mer flexibel (1.4%) och fått en högre kontaktvinkel (68.2°) i jämförelse med endast CNC och dess vattenabsorption är 773%. Film CNCS10 har både blivit starkare (62.1 MPa) och mer flexibel (1.2%). Den har också en relativt hög kontaktvinkel (50.0°) och låg vattenabsorption (730%), även om dessa värden talar för att CNCS1 är mer hydrofob. Ytterligare en film som förbättrade CNC:s egenskaper var CNCS7, med en styrka och flexibilitet på 60.1 MPa respektive 1.2%. Trots ökad styrka och flexibilitet hade CNCS7 minst kontaktvinkel av samtliga filmer (28.7°), men också låg vattenabsorption (591%). Både film CNCS3 och CNCS7 innehåller eter syntetiserad av benzylobromid och solketal-5, skyddad respektive avskyddad.

6 Slutsatser

Kontrollerad syntes av solketal-5 och solketal-6 har gjorts. I framtida försök kan man prova att låta reaktionen vid syntes av solketal-6 pågå längre för att erhålla en renare produkt. Två alkylhalider bildade glyceroletrar; benzylobromid och 2-kloretyl metyleter. Vid eterifiering av solketal-5 och solketal-6 framkom det att NaH var den bas som gav högst utbyte. Både acetonoidskyddade och avskyddade glyceroletrar användes som additiv i CNC-filmer. Dragprovstest av filmerna visade att alla filmer med additiv var både starkare och mer flexibla än enbart CNC. Prov av vattenresistens genom test av vattenabsorptionen angav att filmerna absorberade mer vatten än endast CNC, men i de flesta fall mindre än bara CNC och TEA. Kontaktvinkeln mättes hos vardera film där en film med additiv hade större vinkel än enbart CNC och merparten av filmernas vinklar var större än hos filmen med CNC och TEA. De filmer som överlag hade bäst resultat innehöll etrar av solketal-5 (även avskyddad form) och benzylobromid eller avskyddad solketal-6 och 2-kloretyl metyleter. För att kunna utvärdera om en skyddad eller en avskyddad form av glycerol ger bäst egenskaper hos CNC kan experimenten repeteras, gärna med en renare form av solketal-6. De erhållna resultaten indikerar att en eter med en längre kolkedja gör CNC mer flexibelt men fortfarande starkt. Därför kan man i framtida försök syntetisera etrar med längre kolkedjor, vilket möjligtvis kan göra CNC mer flexibelt och mer vattenresistent.

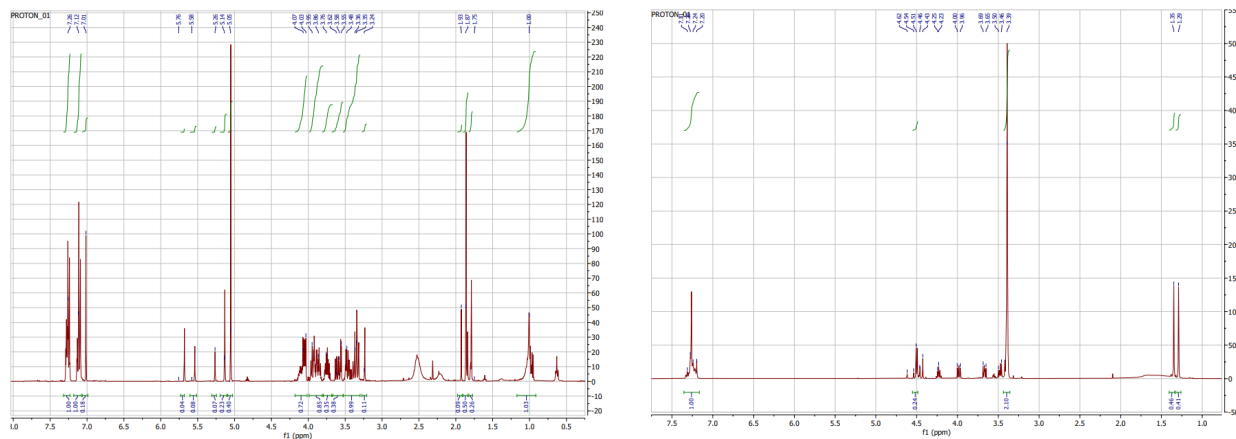
7 Referenser

- [1] Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. Johnsy George et al. *Nanotechnology Science and Applications*, vol. 8, 45-54; 2015. DOI: 10.2147/NSA.S64386
- [2] Rheological Aspects of Cellulose Nanomaterials: Governing Factors and Emerging Applications. Mei-Chun Li et al. *Adv. Mater.*, vol. 33, 2006052; 2021. DOI: 10.1002/adma.202006052
- [3] Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. Marcos Mariano et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 52, nr 12, 791-806; 2014.
- [4] Glycerol acetals as diesel additives: Kinetic study of the reaction between glycerol and acetaldehyde. I. Agirre et al. *Fuel Processing Technology*, vol. 116, 182-188; 2013. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.05.014
- [5] Glycerol acetals with antioxidant properties. Jennifer R Dodson et al. *Pure and Applied Chemistry*; 2014. DOI: 10.1515/pac-2013-1106
- [6] Glycerol acetalization with formaldehyde using water-tolerant solid acids. Lin Chen, Bendaoud Nohair, Serge Kaliaguine. *Applied Catalysis A: General*, vol. 509, 143-152; 2016. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.08.014
- [7] Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. Malaya R. Nanda et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 56, 1022-1031; 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.008
- [8] Protection (and Deprotection) of Functional Groups in organic Synthesis by Heterogeneous Catalysis. Giovanni Sartori et al. *Chem. Rev.*, 104, 1, 199-250; 2003. DOI: 10.1021/cr0200769
- [9] Synthesis of Solketal from Glycerol and Its Reaction with Benzyl Alcohol. Narinthorn Suriyapradilok et al. *Energy Procedia*, vol. 9, 63-69; 2011. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.09.008
- [10] A Reactive Distillation Process To Produce 5-Hydroxy-2-methyl-1,3-dioxane from Mixed Glycerol Acetal Isomers. Xi Hong et al. *Organic Process Research & Development*, vol. 16, 1141-1145; 2012. DOI: /10.1021/op200072x
- [11] Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives. Vadim O. Samoilov et al. *Fuel*, vol. 172, 310-319; 2016
- [12] Glycerol acetalization with formaldehyde using water-tolerant solid acids. Lin Chen et al. *Applied Catalysis A: General*, vol. 509, 143-152; 2016. DOI: /10.1016/j.apcata.2015.08.014
- [13] Glycerol Ether Synthesis: A Bench Test for Green Chemistry Concepts and Technologies. Marc Sutter et al. *Chemical Reviews*, vol. 16, 8609-8651; 2015. DOI: /10.1021/cr5004002
- [14] Asymmetric Water-soluble Diphosphines: Synthesis And Use In Hydrogenation As Theri Complexes Of Polyoxadiphosphines. Denis Sinou et al. *Journal of Molecular Catalysis*, 36, 319-327; 1986.

-
- [15] Nuclear Magnetic Resonance. P. J. Hore. Oxford University Primes, 2nd edition, p. 1-5; 2015]
- [16] Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Jeffrey S. Gaffney et al. Characterization of Materials; 2012. DOI: 10.1002/0471266965.com107.pub2
- [17] Theory of the tensile test. E.W Hart. Acta Metallurgica, vol. 15, 351-355; 1967. DOI: 10.1016/0001-6160(67)90211-8
- [18] Contact angle measurement and contact angle interpretation. D.Y. Kwok, A.W. Neumann. Advances in Colloid and Interface Science, vol. 81, 167-171; 1999. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00087-6
- [19] Synthesis of Solketal from Glycerol and Its Reaction with Benzyl Alcohol. N. Suriyaprapadilok och B. Kitiyanan. Energy Procedia 9, 63-69; 2011. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.09.008

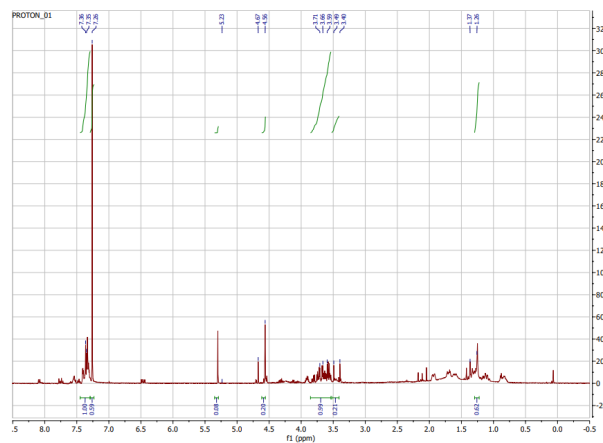
Bilaga A

Bilden till vänster visar erhållet NMR-spektra av glyceroleter syntetiserad av solketal-5 och benzylbromid. Till höger syns NMR-spektrat för den avskyddade formen av motsvarande eter.



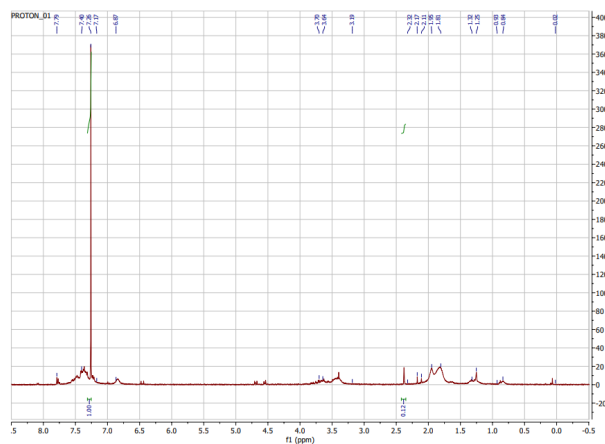
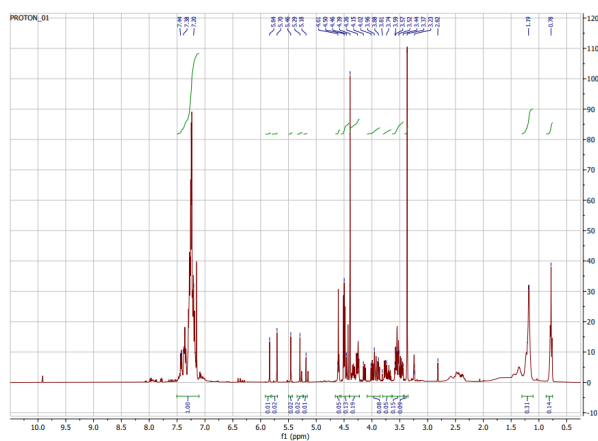
Bilaga B

Bilden visar erhållet NMR-spektra av eter syntetiserad av solketal-5 och 2-kloretyl metyleter.



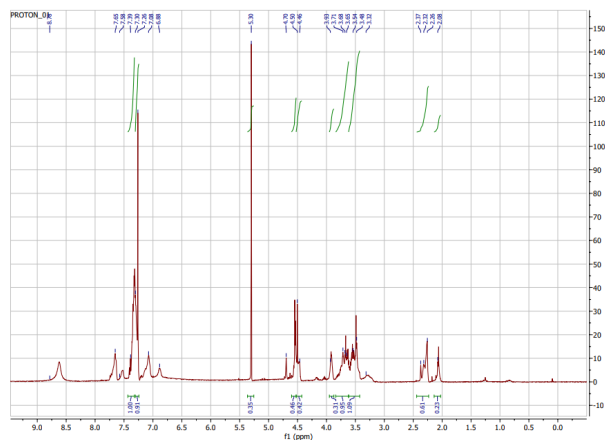
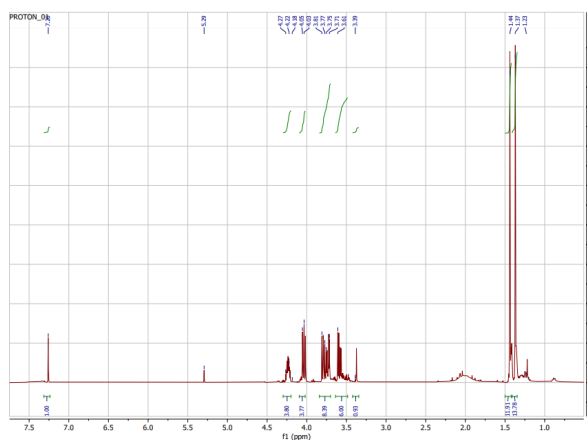
Bilaga C

Bilden till vänster visar erhållet NMR-spektra av glyceroleter syntetiserad av solketal-6 och benzylbromid. Till höger syns NMR-spektrat för den avskyddade formen av motsvarande eter.



Bilaga D

Bilden till vänster visar erhållet NMR-spektra av glyceroleter syntetiserad av solketal-6 och 2-kloretyl metyleter. Till höger syns NMR-spektrat för den avskyddade formen av motsvarande eter.



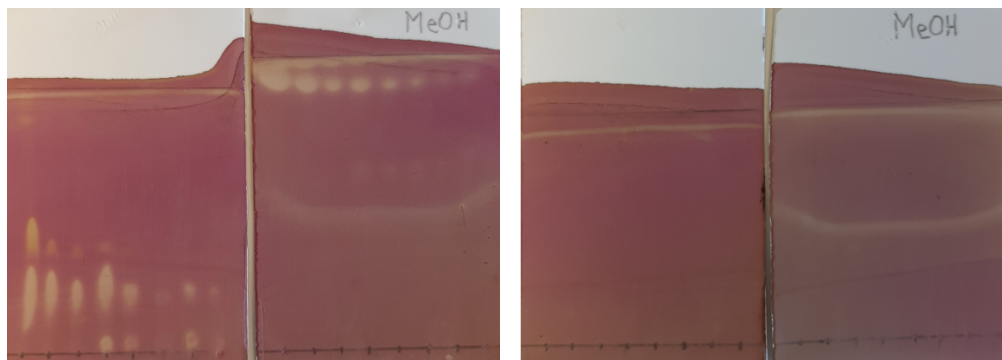
Bilaga E

Vialer innehållande etrar syntetiserade av solketal-6 och 2-kloretyl metyleter med NaH respektive kaliumtertbutoxid som bas.



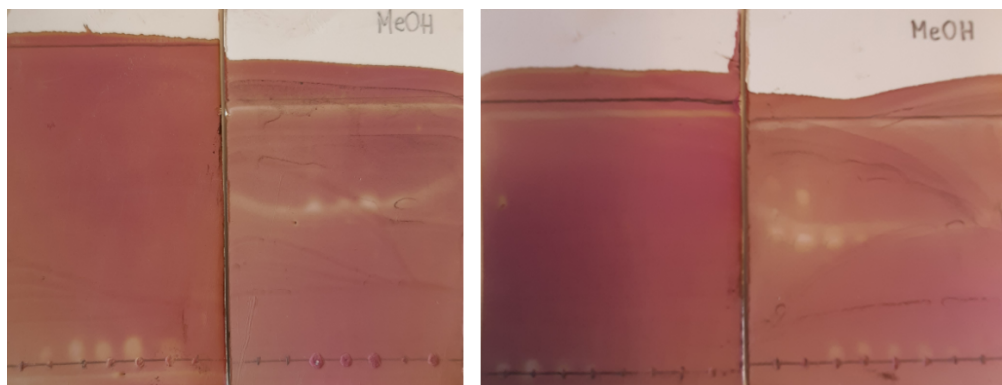
Bilaga F

Till vänster visas eter av solketal-5 och benzylbromid efter den har kromatograferats och TLC har gjorts. Till höger syns motsvarande resultat för eterns avskyddning.



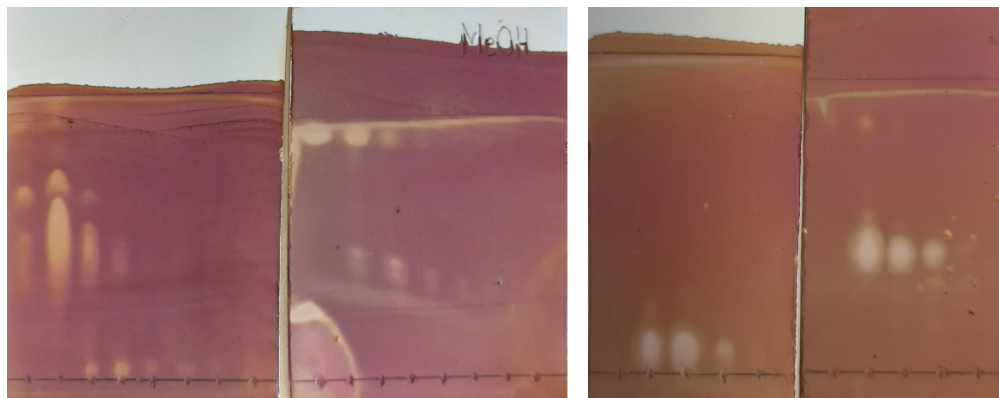
Bilaga G

Till vänster visas eter av solketal-5 och 2-kloretyl metyleter efter den har kromatograferats och TLC har gjorts. Till höger syns motsvarande resultat för eterns avskyddning.



Bilaga H

Till vänster visas eter av solketal-6 och benzylbromid efter den har kromatograferats och TLC har gjorts. Till höger syns eter av solketal-6 och 2-kloretyl metyleter som har kromatograferats och gjorts TLC på.



Bilaga I

Nedanstående bilder visar mätningar av kontaktvinkeln hos filmerna CNCS1-CNCS9.

