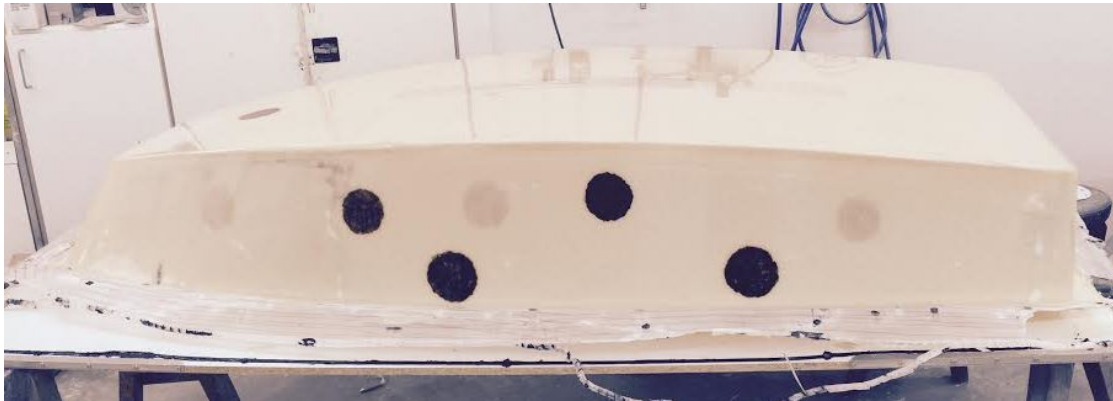


CHALMERS



Hydrofobiskt modifierad cellulosa

som förstärkning i epoxikomposit

GUSTAV ERLANDSSON

SIRI HARGELIUS

VIKTORIA HEDLUND

ELISABETH LILJENZIN

SAMUEL LORENTZSON

PIROOZ MOSHIRIAN

Handledare: Gunnar Westman

Examinator: Claes Niklasson

Institutionen för kemi och kemiteknik

Avdelningen för organisk kemi

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2015

Kandidatarbete KBTX01-15-11

Abstract

Hydrophobic modification of cellulose

This bachelor thesis examines how cellulose can be modified to become a more hydrophobic compound, with the intention of creating a cellulose fibre enhanced epoxy composite suitable for use in a water environment. In general, three different methods of modification using seven different types of substituents are used. These have been chosen according to the amount of carbon, their structure, availability and price range. The first selection is made between the different methods and substituents used for modification and is based on a WRV and IR analysis. The second selection is made with a tensile strength test of the epoxy composite containing the chosen cellulose modification and with the results from NMR analysis.

Obtained results showed that cellulose modified with lauroyl chloride gave the most hydrophobic cellulose, which absorbed between 6,5-11,9 % of its own weight in water in comparison with to non-modified cellulose which absorbed between 68-114 %. The same modification gave a tensile strength result with an e-module ranging between 325 MPa and 447 MPa. The composite with lauroylchloride contained 18,9 weight percentage.

Sammanfattning

Hydrofobiskt modifierad cellulosa

Det här kandidatarbetet undersöker hur cellulosa kan modifieras för att bli en mer hydrofobisk förening, med avsikt att skapa en cellulosafiberförstärkt epoxikomposit lämplig för bruk i en vattenmiljö. Tre olika metoder av modifikation med sju olika substituenten används. Dessa har valts med avseende på mängden kol i substituenten, dess uppbyggnad, tillgänglighet och pris. I första hand sker ett urval bland modifierad cellulosa med avseende på metod och substitutionsgrupp som är baserat på resultat från WRV- och IR-analys. Det andra urvalet är gjort med avseende på dragprov som utfördes på kompositerna tillverkade med de utvalda modifikationerna samt med resultat från NMR-analys.

Erhållet resultat visade att cellulosa modifierat med lauroylklorid gav den mest hydrofoba cellulosan som tog upp mellan 6,5-11,9 % av sin egen vikt i vatten i förhållande till icke modifierad cellulosa som tog upp mellan 68-114 % vatten. Samma modifiering gav ett dragprovsresultat med en e-modul mellan 325 MPa och 447 MPa. Kompositen med lauroylklorid innehöll 18,9 viktsprocent cellulosa.

Förord

Tack till:

SCA för cellulosan som användes i projektet och för möjligheten att vid två tillfällen få besöka era anläggningar i Mölnlycke och Lilla Edet. SSPA för tillhandahålllet av material och för att ha fått möjligheten att. Christian Finnsgård och John McVeagh på SSPA för tillverkningen av optimistjolleskrovet, laminat och dragprover. Mikaela Börjesson, Filip Nylander och alla på avdelningen för organisk kemi för hjälp med de många frågor vi har haft under projektets gång.

Speciellt vill vi även tacka vår handledare Gunnar Westman för den tid och det engagemang som han har lagt ner på projektet. Den kunskap och support som vi har fått har varit avgörande för projektets framgång.

Ora scivoleremo á acciappare le pirate!

Kontaktuppgifter:

Gustav Erlandsson guserl@student.chalmers.se

Siri Hargelius siriha@student.chalmers.se

Viktoria Hedlund vikhed@student.chalmers.se

Elisabeth Liljenzin elilil@student.chalmers.se

Samuel Lorentzson samlor@student.chalmers.se

Pirooz Moshirian piroozm@student.chalmers.se

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Syfte och delsyfte	2
1.2	Avgränsningar	2
2	Teoretisk bakgrund	3
2.1	Kompositmaterial	3
2.2	Epoxiplast	4
2.3	Cellulosa	5
2.3.1	Struktur	6
2.3.2	Cellulosans hydroxylgrupper	6
2.4	Kemisk modifikation	6
2.5	Analysmetoder	7
2.5.1	Fourier transform infrared (FTIR)	7
2.5.2	Nuclear magnetic resonance (NMR)	7
2.5.3	Water retaining value (WRV)	7
2.5.4	Dragprov	8
3	Metod	9
3.1	Metodplanering	9
3.1.1	Eterifieringar	11
3.1.2	Esterifieringar	12
3.1.3	Acetylering	13
3.2	NMR	13
3.3	Komposit och dragprov	14
4	Resultat	15
4.1	FTIR	16
4.2	WRV	18
4.3	NMR	20
4.4	Dragprov	22

5	Diskussion och slutsats	24
	Litteraturförteckning	30
A	WRV	
	A.1 Beräkningsexempel	
B	NMR-grafer	
C	Dragprov	
D	Laboration	

1

Inledning

Världens befolkning ökar och i takt med att länder utvecklas ökar landets konsumtion. Det betyder att jordens resurser måste förvaltas på ett resurssnålare och mera långsiktigt sätt. Det blir viktigare att områden där energikrävande material används successivt börjar ersättas med energisnålare och förnyelsebara alternativ. För att lyckas ersätta icke förnyelsebara produkter med likvärdiga biobaserade produkter krävs det att man utvecklar materialkunskapen och industriprocesserna så att det blir möjligt att utnyttja råvarorna bättre och tillverka biobaserade material på ett mer effektivt och hållbart sätt.

Det hävdas att människans energislösande levnadssätt urholkar jorden och inte ger planetens resurser nog med tid att återhämta sig [1]. En stor del av dagens forskning är sådan som söker efter nya metoder att på ett bättre sätt förvalta jordens resurser och optimera livslängden på produkter och material [2]. Ett område med stor energikonsumtion är materialindustrin, där människan idag använder sig av många olika material med många olika ursprung [3]. Alternativet kan också vara att utgå från olika processers biprodukter och genom att utveckla användningsområden för dem, ge råvarorna en längre livstid.

En befintlig resurs som redan utvinns i stora mängder världen över är cellulosa, som utgör det grundläggande konstruktionsmaterialet i växtriket [4]. Cellulosa är ett mångsidigt fibermaterial som är mycket starkt och hållbart och som ett av de dominerande konstruktionsmaterialen de senaste årtusendena finns det välutvecklade processer för att tillvarata trä och cellulosa [5]. Tillgängligheten för cellulosa innebär att det vore resurs- och processmässigt fördelaktigt att ytterligare bredda användningsområdet för materialet.

1.1 Syfte och delsyfte

Syftet med kandidatarbetet är att ta fram en hydrofob biokomposit där riktvärdet för sammansättningen är att använda 20 viktprocent cellulosa och 80 viktprocent epoxi. Hydrofobicitet eftersträvas för att cellulosafibern ska bli väl blandbar med epoxin och dels för att den slutgiltiga kompositen ska vara hydrofob och fungera i en vattenmiljö.

Delsyftet är att i samarbete med Statens Skeppsprovsningsanstalt, SSPA, konstruera ett optimistjolleskrov i det framtagna kompositmaterialet. SCA tillhandahåller cellulosa och SSPA epoxi och framställer även kompositmaterial av den modifierade cellulosan från projektet med industriutvecklade metoder.

1.2 Avgränsningar

Vid tillverkning och utvärdering av ett nytt material är det många faktorer som bör tas i beaktning. På grund av projektets tidsram samt begränsad tillgång till utrustning och kemikalier, måste ett antal avgränsningar införas för att skapa en röd tråd genom arbetets gång. UV-beständigheten av det slutgiltiga biokompositen kommer inte att undersökas på grund av tiden det tar att utföra dessa tester. Som en följd av komplexiteten i analysmetoden av substitutionsgraden kommer inte heller substitutionsgraden för de modifierade proverna att beräknas. Kompositmaterialen som används i projektet är den epoxiplast och cellulosa som tillhandahålles av SSPA respektive SCA. Följaktligen har då cellulosaans fiberstruktur och längd ej karakteriserats.

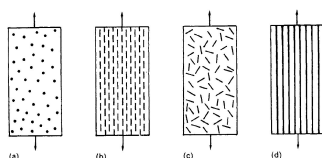
2

Teoretisk bakgrund

Forskning har bedrivits på både polymerplaster och modifikation av biologiska material och att kombinera dessa två områden är ovanligt. Därför har projektet utgått från redan framtagna processer för att på kemiskt väg modifiera cellulosa för att kunna utveckla en stark biokomposit med god hållfasthet. Den teoretiska bakgrunden behandlar de grundläggande områdena för att ge förståelse för projektet och tillvägagångssätten.

2.1 Kompositmaterial

En komposit är en kombination av flera olika material där det sammansatta materialet uppvisar samma egenskaper som de ingående komponenterna eller en. För att något ska vara en komposit av ett material ska kompositen innehålla minst 5 % av en annan komponent [6]. Den beståndsdel i kompositen som, oftast men inte alltid, förekommer i majoritet refereras i kompositsammanhang som matris [7]. Den andra beståndsdel refereras till som förstärkning, vilken kan vara i form av fibrer eller partiklar, se figur 2.1 [7]. Materialet som behandlas i detta projekt har epoxi som matris och cellulosa som förstärkning.



Figur 2.1: Olika typer av fiberstrukturer hos kompositer. a) slumpmässigt placerade partiklar b) korta, enkelriktade fibrer c) slumpmässigt placerade korta fibrer d) enkelriktade, kontinuerliga fibrer [7].

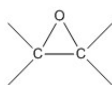
Framställningsproceduren och egenskaperna för kompositen påverkas mycket av förhållandet och egenskaperna hos matrisen respektive förstärkningen. Förhållandet mellan förstärkning och matris kan uttryckas via viktandelen:

$$\frac{m_f}{m_k} = \text{viktandel cellulosa} \quad (2.1)$$

Där m_f =vikten av förstärkningen, och m_k =kompositvikten. En stark komposit kräver att ingående komponenter har god vidhäftning till varandra, vilket de får om de exempelvis har samma polaritet och hydrofobicitet.

2.2 Epoxiplast

Epoxiplaster är ett samlingsnamn för en typ av hårdplast där termen epoxi kommer från den reaktiva epoxidgrupp som finns i hårdplastens lamineringsfas [8]. Termen epoxi beskriver många hårdplastspolymerer där tvärbinding sker genom en epoxidgrupp [9]. En epoxid är en molekyl som innehåller en tredelad ring bestående av ett syre och två kol, se figur 2.2.



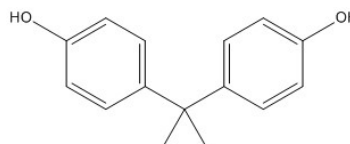
Figur 2.2: En epoxidgrupp.

Användningsområdet för epoxiplaster är stort då de har visat sig vara en god elektrisk isolator, motståndskraftig gentemot kemikalier och lösningsmedel, billiga och med förhållandevis låg toxicitet [9]. Epoxiplasters härdning är enkel och sker utan att reaktiva biprodukter bildas och den har även förmågan att väta många ytor och är kemiskt kompatibel med många ämnen [9].

En epoxiplast består av en harts och en härdande kemikalie. Den vanligaste hartsen består av epichlorohydrin (ECH) och bisfenol A. Härdaren består vanligtvis av polyaminmonomerer, exempelvis triethylenetetraamine [10].



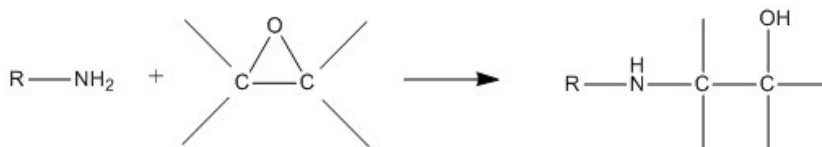
(a) Epichlorohydrin.



(b) Bisfenol A.

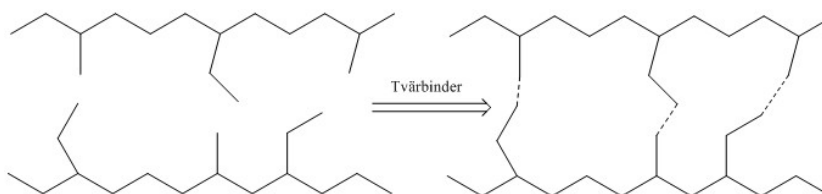
Figur 2.3: Epichlorohydrin och bisfenol A.

När härdaren och hartsen blandas reagerar aminerna med epoxidgrupperna och de binder istället till varandra med en stark kovalent bindning [11].



Figur 2.4: Härdning av en epoxid.

Polymeren som skapas vid blandning bildar flertalet tvärbindningar mellan polymerens långa kolkedjor och blir således mycket stark [10]. Förekomsten av långa opolära kolkedjor gör även epoxiplast till ett hydrofobt material.



Figur 2.5: Tvärbindning mellan polymerkedjor.

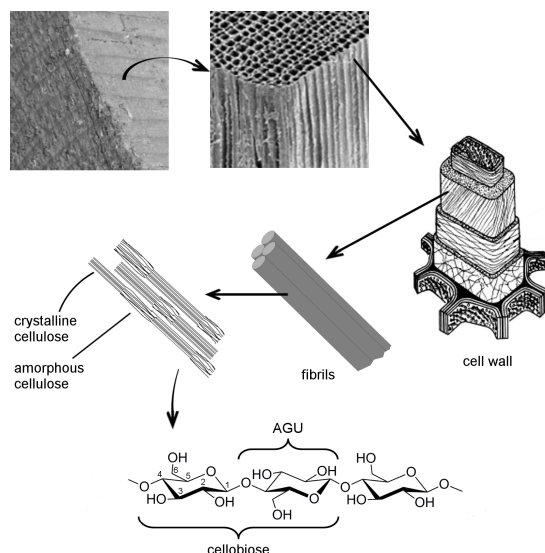
Det är närvaron av epoxidgruppen som gör ämnet till en epoxid men då molekylen som epoxidgruppen binder till kan variera ger det upphov till en stor mängd olika av epoxider [9]. Av detta skäl kan medelmolekylvikten för epoxiplaster variera mellan $350\text{-}1500\text{ g/cm}^3$ [12].

2.3 Cellulosa

Vetskapen om cellulosa har funnits i över 150 år och förekommer i hela växtriket samt i svamp, bakterier och alger [4]. Den vidsträckta förekomsten av cellulosa gör att cellulosaforskning har fått stor uppmärksamhet genom åren och det existerar idag en stor mängd av produkter med cellulosa som fundamental byggsten. Än idag får materialet stor uppmärksamhet på grund av ökande krav på lätta och hållfasta material vilket gör att cellulosaforskningen fortfarande är aktuell [13]. Cellulosafibrerna kan fås från en mängd olika växter, således kan fibrer av varierande egenskaper extraheras beroende på behov. Detta gör att cellulosa som fibrer är billig och den är dessutom återvinningsbar [13].

2.3.1 Struktur

Cellulosa extraheras från växternas cellväggarnas som i huvudsak består av tre olika komponenter; cellulosa, hemicellulosa och lignin [5]. Inom industrin används alla dessa beståndsdelar i olika processer och många av processerna fokuserar primärt på att extrahera cellulosa ur träfibrerna för vidare tillämpning [14].



Figur 2.6: Schematisk bild som visar hur cellulosa fungerar som byggsten [5].

2.3.2 Cellulosans hydroxylgrupper

Cellulosa är uppbyggt av anhydroglukosenheter sammanbundna mellan det första kolet i en enhet och fjärde kolet i nästa enhet [5]. Denna struktur kallas cellbios och när den upprepas formas långa polymerkedjor. Kedjorna organiserar sig till mikrofibriller, fibriller och fibrer, vilket utgör växternas cellväggar, se figur 2.6 [5].

Växtcellernas styva och hållbara struktur beror delvis på de hydroxylgrupper som finns i cellulosan. På varje anhydroglukosenhet sitter tre hydroxylgrupper vilka ger upphov till starka vätebindningar som håller samman fibrerna. De yttersta grupperna på fibrerna har möjlighet att vätebinda till andra föreningar, exempelvis vatten.

2.4 Kemisk modifikation

För att en komposit ska vara hållbar under långvarig exponering för vatten är hydroxylgruppernas tendens att vätebinda till vatten ofördelaktig. På varje anhydroglukosenhet sitter tre hydroxylgrupper vilket medför att substitutionsgraden för varje enhet kan

maximalt vara tre. Genom att substituera cellulösans hydroxylgrupper mot mer opolära grupper fås en cellulösfiber med minskad möjlighet att bilda vätebindningar tillika en ökad hydrofobicitet samt bättre vidhäftning till epoxi.

2.5 Analyismetoder

En förändring på molekylär nivå verifieras genom att analysera ett materials kemiska- och fysikaliska egenskaper. Analys av de kemiska bindningarna och antalet kol respektive väten i materialet ger information om huruvida substitutionen har lyckats. För att undersöka hydrofobiciteten exponeras materialet för vatten under en bestämd tid. Framtagna data jämförs sedan med referensprover av icke modifierad cellulosa eller litteraturvärden.

2.5.1 Fourier transform infrared (FTIR)

För att möjliggöra analys av cellulösfibrernas yta tillämpas analysmetoden fourier transform infrared (FTIR) vilket är en spektroskopimetod där provet belyses med infraröd strålning med varierande våglängd. Kemiska bindningar vibrerar vid specifika vibrationsfrekvenser vilket medför att de olika bindningarna i provet absorberar elektromagnetisk strålning vid olika våglängder [15]. Detta resulterar i ett absorptionsspektrum med värden på de absorberade våglängder som representerar de kemiska bindningarna i provet [16].

De vågtal som är av störst intresse i det här projektet är de som ger utslag i regionerna $1110 - 1250 \text{ cm}^{-1}$, 1640 , 1740 , 2900 samt 3400 cm^{-1} . De motsvarar funktionella grupper bindningar av typerna eter-, ester-, alkyl-, hydroxyl- och vätebindningar.

2.5.2 Nuclear magnetic resonance (NMR)

För att analysera antalet kol eller väten i ett prov används två olika metoder av kärnmagnetisk resonans (nuclear magnetic resonance, NMR), ^1H -NMR och ^{13}C -NMR. I NMR används ett magnetfält för att registrera/notera kol- och vätekärnornas spinn. I detta magnetfält exponeras provet för en pulserande elektromagnetisk strålning som exciterar kärnorna. Antalet absorptioner registreras i ett diagram. Genom att väte- och kolkärnornas spinn beror på magnetfältets styrka och riktning ger differensen således en indikation på antalet förekommande kärnor i provet.

2.5.3 Water retaining value (WRV)

Water retaining value, WRV, används för att undersöka hur väl ett prov håller vatten. Provet blötlägges under en viss tid och centrifugeras sedan för att avlägsna överflödigt

vatten. Det vatten som kvarstår i provet efter centrifugering är den mängd vatten som provet kan hålla. Genom att räkna ut viktskillnaden mellan det fuktiga provet, m_f , och det torra provet, m_t , fås upptagen mängd vatten, m_v [17]. Därefter torkas provet och ett värde på WRV fås genom att räkna ut förhållandet mellan upptagen mängd vatten, m_v , och torkat prov enligt ekvation (2.2) [18].

$$WRV = \frac{m_f - m_t}{m_t} = \frac{m_v}{m_t} \quad (2.2)$$

2.5.4 Dragprov

För att få information om ett materials mekaniska egenskaper kan ett dragprov utföras. Testet utförs genom att en provstav bestående av materialet tas fram och dras sedan isär med bestämd kraft och hastighet [19]. Först sker en deformation av materialet och därefter ett brott i materialet [20]. Detta ger värden på draghållfastheten, s samt elasticitetsmodulen, e . Draghållfastheten är förhållandet mellan dragkraften, F , och tvärsnittsarean, A , i provstaven [21], se ekvation (2.3). Elasticitetsmodulen beskriver förhållandet mellan det deformerade materialets längd, ΔL , och det icke deformerade materialets längd [20], L , se ekvation (2.4).

$$[Pa] s = \frac{F [N]}{A [mm^2]} \quad (2.3)$$

$$e = \frac{\Delta L [mm]}{L [mm]} \quad (2.4)$$

Youngs modul, E , kombinerar draghållfastheten, s , och deformationen, e , för att beskriva deformationen i förhållande till dragkraften, se ekvation (2.5) [20].

$$E = \frac{s}{e} \quad (2.5)$$

3

Metod

Projektet har en specifik och unik inriktning vilket gav till följd att det krävdes omfattande litteraturstudier och diskussion för att bestämma vad som skulle göras och hur. Den laborativa delen delades upp i två stycken faser, syntesfas och kompositfas. I syntesfasen låg fokus på att kemiskt modifiera cellulosa för att framställa en hydrofob biokomposit.

Cellulosan som användes i projektet var en typ av cellulosaflyff från SCA som används i många av deras hygienprodukter. Ursprungligen är cellulosaflyff framtaget i syfte att agera som absorbent och det som kännetecknar materialet är att det består av korta, oordnade fibrer och tillverkas i löst sammanhängande ark. Kapitlet behandlar därför de faktorer som togs i beaktning vid de beslut som fattades under projektets gång. Dessa innefattar val av metoder och substituentgrupper samt hur det praktiska arbetet genomfördes.

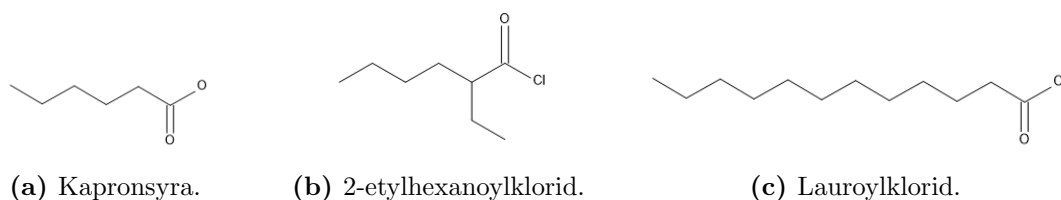
3.1 Metodplanering

Få eller inga studier med samma eller liknande syfte gick att finna under litteraturstudierna, istället prioriterades väl etablerade metoder som utgick från att enbart modifiera cellulosa. Detta för att kunna fokusera på att kemiskt modifiera cellulosan och att framställa en fungerande komposit. Metodvalet fick även ta hänsyn till tidsramen för projektet samt tillgängliga kemikalier, dess pris samt laborationsutrustning. Främst eftersöktes reaktioner med naturligt förekommande föreningar för att användas som lämpliga substitutionsgrupper med låg toxicitet och lågt antal bildade biprodukter. De metoder som valdes med dessa kriterier i åtanke var acetylering, esterifiering och eterifiering. Dessa metoder utgår ifrån vilken typ av kemisk bindning som skapats mellan cellulosan och

substituenten. Acetyleringen skapar, precis som esterifieringen, en esterbindning mellan fiber och substituent. På grund av ättiksyraanhydriden som används benämnes dock reaktionen som acetylering.

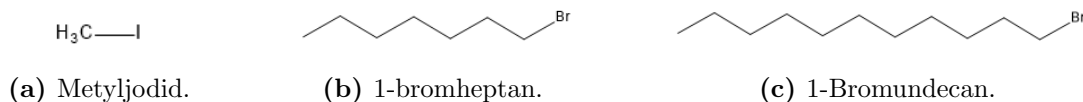
Esterifieringsmetoden baserade sig på en etablerad metod av Freire, Silvestre, Neto, Pascoal, Belgacem och Gandini [22] som modifierade cellulosa med fettsyror med kolkedjelängder på 6, 12, 18 och 22 kol [22]. Resultatet i artikeln visar att modifikationerna med sex och tolv kol gav positiva resultat. Anledningen till att ännu längre kolkedjor inte användes var på grund av de möjliga steriska hinder som de skulle kunna ge. Med detta som grund valdes därför alla substitutionsgrupper med en kolkedjelängd varierande mellan 1-12 kol.

För esterifiering valdes fettsyran kapronsyra ($C_6H_{12}O_2$) och fettsyraakloriderna 2-etylhexanoylchlorid ($C_8H_{15}ClO$) och lauroylchlorid ($C_{12}H_{24}O_2$).



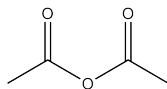
Figur 3.1: Fettsyra och fettsyraaklorider.

För eterifiering valdes alkanhaliderna metyljodid (CH_3I), 1-bromheptan ($C_7H_{15}Br$) och 1-bromundecan ($C_{11}H_{23}Br$).



Figur 3.2: Alkanhalider.

För acetylering valdes ättiksyraanhydrid ($C_4H_6O_3$).



Figur 3.3: Ättiksyraanhydrid.

Efter avslutad syntesfas analyserades samtliga prover för att göra en första utvärdering huruvida den förväntade reaktionen ägt rum. Därefter gjordes ett urval bland modifikationerna där de två metoderna med bäst resultat i analyserna användes i kompositfasen för att göra tre stycken filterkakor per metod för att skapa en epoxikomposit. Innan det

laborativa arbetet med epoxi började, genomgick samtliga gruppmedlemmar en hälsoundersökning för att få tillstånd att arbeta med plasten. För att tillverka en komposit innehållande 20 viktprocent cellulosa med god vidhäftning och hållfasthet togs cellulosa-modifikationerna fram i form av tre tunna filterkakor som laminades med epoxiplast. Ur de framtagna kompositerna gjordes provstavar som dragtestades för att bestämma dess hållfasthetsegenskaper. Harts och hårdare för epoxiplasten som användes tillhandahölls från SSPA och hade en densitet på 1096 kg/m^3 .

Då delsyftet var att konstruera ett optimistjollskrov med ett av de framtagna modifieringerna framställdes simultant material till SSPA. På grund av tidsramar för projektet och tillgänglig laborationsutrustning begränsade möjligheten att tillverka material för hela båten. Därför bestämdes det i överenskommelse med SSPA att skrovet skulle mestadels byggas med icke modifierad cellulosa och mängden modifierad cellulosa i skrovet skulle bestå av cirka tio stycken filterkakor á 3 gram för att användas av SSPA i den slutgiltiga gjutningen av båtskrovet.

Parallellt framställdes ytterligare en filterkaka på 3 gram av modifierad cellulosa utav vardera av de två utvalda modifieringsmetoderna. Dessa lämnades till SSPA för att med deras industriutrustning framställa laminat. Även ett laminat med liknande icke modifierad cellulosa som båten gjuts i framställdes av SSPA. Detta gjordes för att undersöka draghållfastheten och jämföra om det fanns en tydlig skillnad mellan laborationsframställda kompositer gentemot industriellt framställda.

Av varje vald metod framställdes även referensprover av cellulosa. De har genomgått samma process som den modifierade cellulosan, förutom reaktanten, för att få ett jämförbart referensprov.

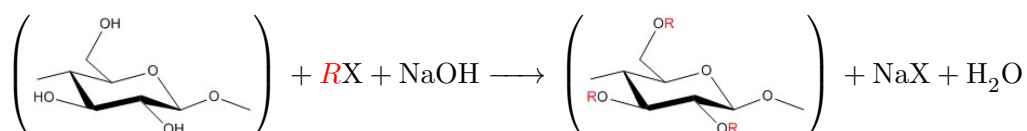
3.1.1 Eterifieringar

För att modifieringsmedlet ska kunna reagera bättre med hydroxylgrupper på cellulosan, alkaliserades cellulosan först i närvaron av natriumhydroxid med etanol som ett reaktionsmedium. Detta är gemensamt för alla tre eterifieringsreaktanterna. För att spara tid och kemikalier ändrades tillvägagångssättet efter metyljodidmodifikationen. Efter en diskussion med handledare ändrades processerna för 1-bromundecan samt 1-bromheptan något för att minska mängden kemikalier som användes.

Eterifieringen initierades med att metyljodid blandades med 160 ml etanol och 123 ml natriumhydroxid (1M), därefter tillsattes 3 gram cellulosafluff och detta fick stå tre timmar under omrörning i rumstemperatur. Cellulosan sugfiltrerades och den torra massan blandades med 51 ml etanol och 24 ml metyljodid. Provet placerades i ett skakbad på 25°C under 24 timmar. Därefter överfördes cellulosan från skakbadet till en büchnertratt, sugfiltrerades och tvättades med 300 ml destillerat vatten och torkades i ugn, 70°C under 24 timmar.

Processen med 1-bromheptan började med att 103 ml etanol och 61 ml natriumhydroxid

(1M) blandades i en 400 ml bägare, därefter tillsattes 3 gram cellulosa och detta fick stå 2 timmar under omrörning i rumstemperatur. I en separat bägare blandades 25 ml 1-bromheptan med 50 ml etanol som sedan tillsattes i bägaren med cellulosa. Provet placerades i ett skakbad på 25°C, 30 varv/min under 24 timmar. Därefter överfördes cellulosan från skakbadet till en büchnertratt, sugfiltrerades och tvättades med 300 ml destillerat vatten och torkades i ugn, 70°C under 24 timmar. Samma procedur genomfördes för 1-bromundecan.



Figur 3.4: Eterifiering av cellulosa.

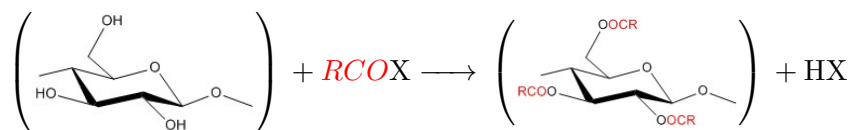
3.1.2 Esterifieringar

Metoden för modifikation med kapronsyra skiljer sig från de andra esterifieringsreagenserna med avseende på att kapronsyra är en karboxylsyra och först behöver modifieras till en fettsyraaklorid, se ekvation (3.1). Det innebär att kapronsyras hydroxylgrupp ersätts med klor, vilket är ett nödvändigt steg då klor är en bättre lämnande grupp än hydroxylgruppen. Detta gynnar reaktionen där fettsyran skall reagera med cellulosan. Eftersom lauroylklorid och 2-etylhexanoylklorid är fettsyraaklorider kräver inte dessa samma förbehandling.



Kapronsyraacyleringen genomfördes genom att 7 ml kapronsyra löstes i 52 ml toluen och 4 ml tionylklorid som tillsattes droppvis under omrörning i rumstemperatur. Blandningen tilläts rullindunsta i fyra timmar och 20 minuter, 100°C för att sedan tillåtas svalna. Kapronsyraacylen blandades därefter med 50 ml pyridin, 50 ml toluen och 3 gram cellulosa. Blandningen hettades under omrörning till 115°C under 20 timmar. Massan filtrerades och tvättades med respektive 50 ml toluen, aceton, metanol och avjonat vatten innan den tilläts koka upp i metanol. Den här kombinationen av filtrering och uppkokning upprepades tre gånger innan cellulosan torkades i ugn över natt, 65°C.

För lauroylklorid och 2-etylhexanoylklorid gjordes ett prov vardera med 3 gram cellulosa, sedan blandades det i 70 ml pyridin och 70 ml toluen. 13 ml lauroylklorid och 10 ml 2-etylhexanoylklorid tillsattes till respektive prov och dessa hettades under omrörning och kylning till 115°C över natt. Båda proven tvättades med samma procedur som för kapronsyrans och torkades i ugn över natt, 65°C.

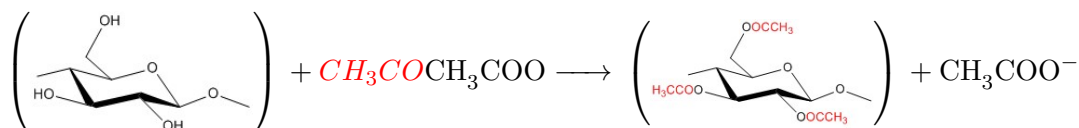


Figur 3.5: Esterifiering av cellulosa.

3.1.3 Acetylering

Acetyleringsmetoden som användes utgick från ett protokoll från handledaren. Som acetylgrupp användes ättiksyraanhydrid, pyridin som lösningsmedel och 4-dimetylaminopyridin (DMAP) som katalysator.

Till en blandning av 60 ml pyridin och 60 ml ättiksyra tillsattes en liten sked DMAP och 3 gram cellulosa. Blandningen värmdes under omrörning till 60°C över natt och slutligen filtrerades och tvättades massan med 300 ml avjoniserat vatten innan den torkades i ugn, 60°C 24 timmar.



Figur 3.6: Acetylering av cellulosa.

3.2 NMR

För NMR-analys krävdes att provet hydrolyserades. Till 200 milligram modifierad cellulosa tillsattes 3 ml svavelsyra (72 %). Provet placerades i en exsickator i 15 minuter och därefter ett skakbad, 30°C i 60 minuter. Proverna utspäddes med 84 gram avjonat vatten och placerades i en autoklav, 125°C, 20 bar, 60 minuter. Hydrolysaten neutraliserades med tre till fyra skedar bariumhydroxid och fick sedan stå i tre till fyra timmar. Lösningen filtrerades och pH-värdet korrigerades därefter med svavelsyra. Provet torkades i ugn i 28 timmar, 110°C innan de löstes upp med 0,7 ml lösningsmedel. DMSO användes för att lösa upp cellulosa modifierad med kapronsyra, metyljodid, 2-etylhexanoylchlorid och lauroylchlorid. D₂O användes för ättiksyraanhydriden, referensproverna, cellulosafluff, 1-bromheptan sam 1-bromundecan. Slutligen fördes provet över till ett NMR-rör.

3.3 Komposit och dragprov

Skrovet som SSPA tillverkade parallellt med projektet konstruerades genom laminering och av den anledningen tillverkades också projektets provstavar som laminat. Ingen specifik lamineringsutrustning fanns tillgänglig i laborationssalarna så istället förbereddes den modifierade cellulosan i tre tunna ark och därefter skapades kompositen genom att varva epoxi med de tre arken av cellulosa. Kvarbliven luft mellan varje lager pressades ut för hand och den färdiga kompositen lades under tryck över natt för att tillåta epoxin att härda och binda till cellulosan och för att minimera risken för bildningen av luftbubblor.

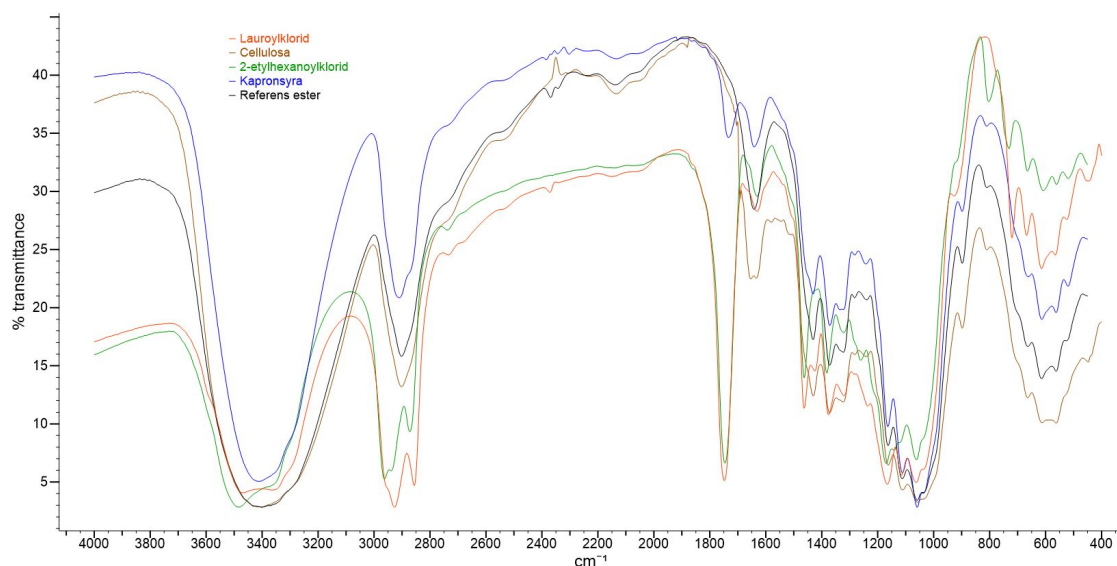
4

Resultat

Alla resultat presenteras tillsammans med ett referensprov för respektive modifieringsmetod. Målet var att öka cellulösans hydrofobicitet och goda resultat har erhållits för esterifieringsreaktionerna samt acetyleringen, ej så för eterifieringsreaktionerna. Främst behandlar resultaten det faktum att cellulösan har modifierats och följderna av modifieringen.

4.1 FTIR

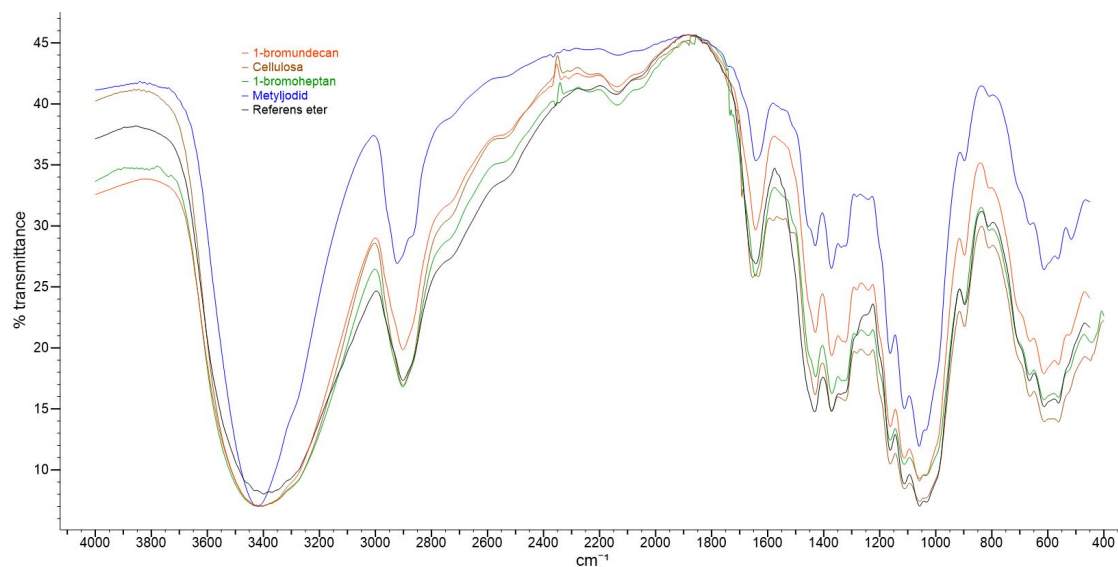
FTIR-analyser har utförts på alla de modifierade fibrerna med tillhörande referenser samt icke modifierad cellulosa. Alla substitutionsmetoder redovisas i separata figurer med tillhörande referensprov.



Figur 4.1: IR-spektrum över esterifierade cellulosa-fiber samt ett referensprov.

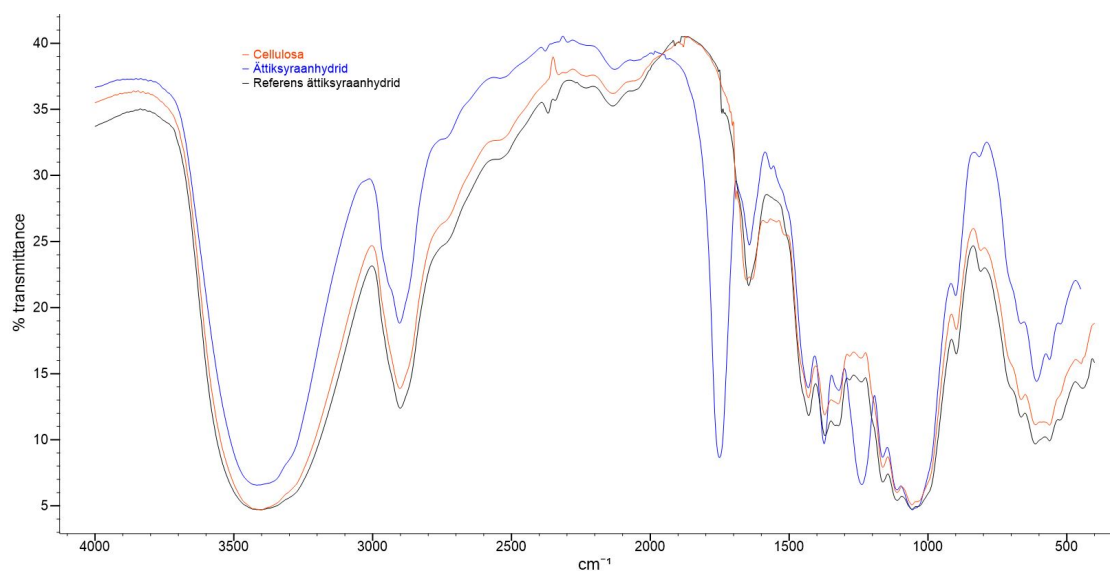
För esterifiering är de absorptionsband som utmärker sig i figur 4.1 följande; 1640, 1740, 2850-2990 cm^{-1} och 3400 cm^{-1} . Bandet vid 1640 cm^{-1} ses hos alla fyra kurvor i figuren och representerar det vatten som är bundet till cellulosan [23]. Toppens intensitet minskar med ökande kolkedjelängd hos substituenten. På grund av den esterifiering som gjorts är bandet vid 1740 cm^{-1} av intresse då det är specifikt för esterbindningar [24]. Detta band framträder tydligt hos främst lauroylklorid- och 2-etylhexanoylkloridmodifieringarna. Det förekommer även hos kapronsyramodifikationen, dock med lägre intensitet.

Regionen 2850-2990 cm^{-1} representerar olika typer av alkyler [25]. De modifierade provernas kurvor visar sig vara lite bredare än referensens i detta område, vilket innebär en något bredare variation av alkyler i modifieringarna. Området runt 3400 cm^{-1} indikerar närvaro av hydroxylgrupper [25], vilka förekommer i alla cellulosa-föreningar, se figur 4.1. Däremot skiljer sig både bredden och frekvensen för modifieringarna från respektive referensprov.



Figur 4.2: IR-spektrum över eterifierade cellulosa-fibrer samt ett referensprov.

Hos eterifieringen med metyljodid syns det en tydlig minskning i intensitet och bredd vid 1640 , 2900 cm^{-1} samt 3400 cm^{-1} . De andra två eterifieringarna uppvisar ingen större förändring från referensgrafen i någon av nämnda områden, se figur 4.2. Området $1110\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ är specifikt för eterbindningar. På grund av de eterbindningar som finns naturligt i cellulosa syns dessa toppar även för referensprovet. Dessvärre kan ingen tydlig förändring ses i varken intensitet eller bredd för de modifierade proverna.

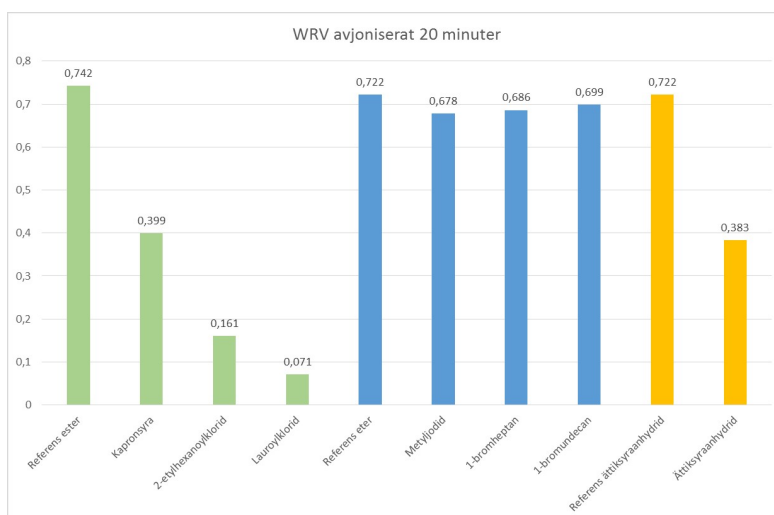


Figur 4.3: IR-spektrum över acetylerad cellulosa-fibrer, ett referensprov samt ett prov på icke modifierad cellulosa.

Det acetylerade provet uppvisar en tydlig avvikelse i området $1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ vilket är en tydlig indikation på att en esterbindning finns närvarande. I jämförelse med referensprovet så är grafen för det acetylerade provet mindre både i intensitet och bredd vid absorptionsbanden 1640 cm^{-1} och 3400 cm^{-1} , vilket antyder en variation i mängden hydroxylgrupper som finns närvarande i provet.

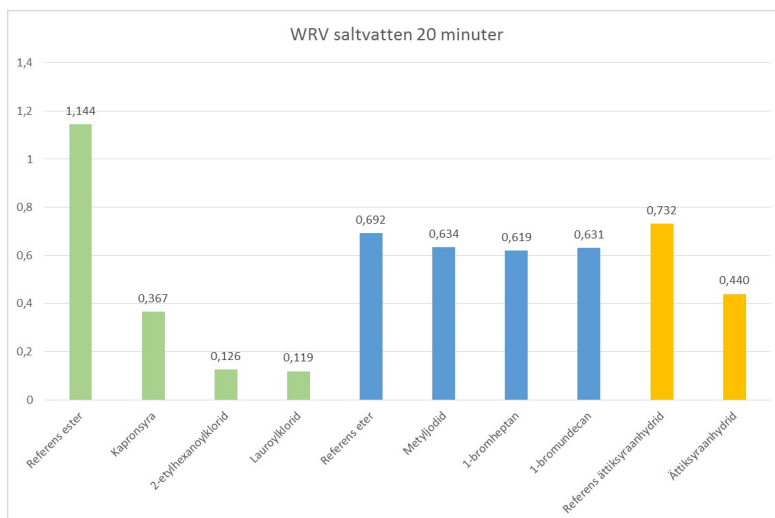
4.2 WRV

WRV-analyser utfördes med avjoniserat vatten och saltvatten. Vid första analysen blötlades fibrerna i 20 minuter innan centrifugeringen. Efter första urvalsprocessen gjordes ytterligare WRV-analyser på de valda modifikationerna då proverna blötlades i två timmar innan centrifugering.



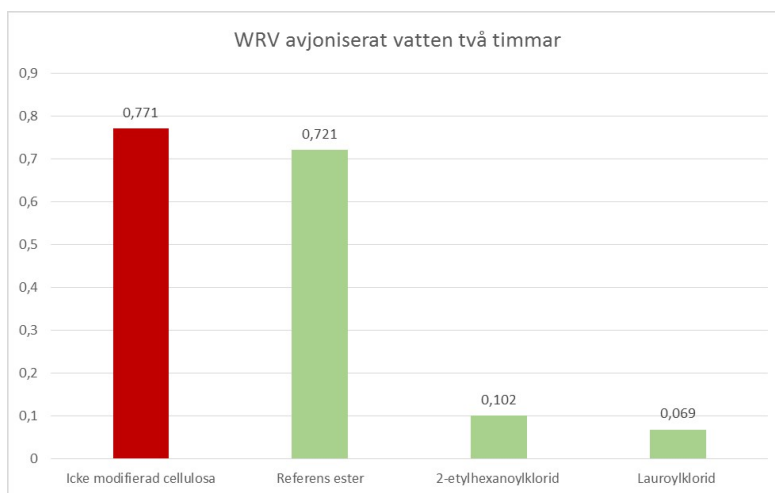
Figur 4.4: Resultat från 20 minuter blötläggning i avjoniserat vatten.

WRV för de esterifierade proverna minskar med ökande antal kol hos substituenterna. Från referensprovets WRV på 0,742 sjunker WRV till 0,399, 0,161 och 0,071 för kapronsyra-, 2-etylhexanoylester- respektive lauroylestermodifikationen. De esterifierade proverna, vilka representeras av de blåa staplar i diagrammet, håller alla ett relativt jämnt WRV i intervallet 0,722 till 0,678. Till höger i figuren ses det acetylerade provet med ett WRV på 0,383 samt dess referensvärde på 0,722.



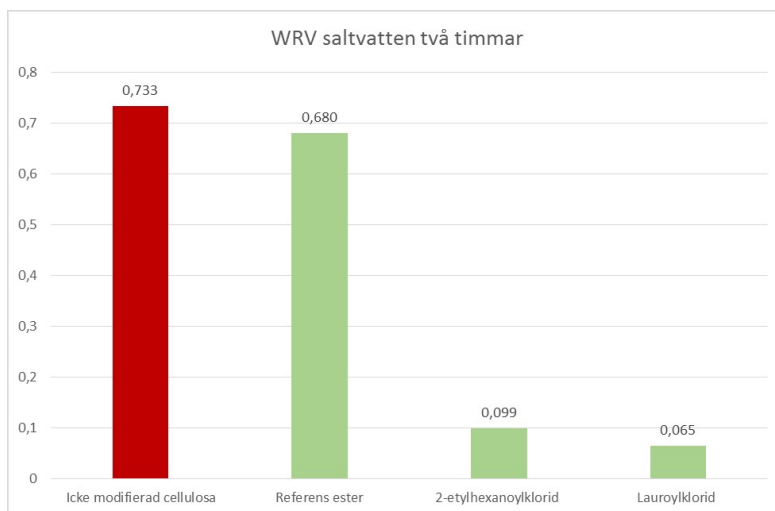
Figur 4.5: Resultat från 20 minuter blötläggning i saltvatten.

Värdet för de eterifierade proverna ligger inom ett mycket litet intervall; 0,692 till 0,619, medan en avtagande trend kan ses hos de esterifierade fibrerna, längst till vänster i diagram 4.5. En kraftig minskning av WRV noteras, från referensens värde på 1,144 till 0,367, 0,126 samt 0,119 för respektive esterifiering. Acetylering samt referens ger ett värde på 0,440 respektive 0,732.



Figur 4.6: Resultat från två timmar blötläggning i avjoniserat vatten.

Varken referensprovet för modifikationen med fettsyrakloriderna eller lauroylkloriden visar en större förändring i WRV med ökad blötläggningstid jämfört med värdena i figur 4.4. 2-etylhexanoylklorid uppvisar däremot ett lägre WRV efter två timmar i vatten; 0,102.



Figur 4.7: Resultat från två timmar blötläggning i saltvatten.

Efter två timmars blötläggning ses ett WRV på 0,680, 0,099 samt 0,065 för respektive fiber som esterifierats. De icke modifierade cellulosan tar upp mer vatten i en saltvattenlösning än både referensprov och kemiskt modifierade cellulosa, se figur 4.7.

4.3 NMR

^1H -NMR-diagrammen går alla att se i appendix B där diagrammen för icke modifierad cellulosa samt referens för esterifieringar visas i figur B.1 och figur B.2. Figurerna B.3 och B.4 visar proverna som modifierats med lauroylklorid respektive 2-etylhexanoylklorid.

Från urvalsprocessen valdes cellulosa kemiskt modifierade med fettsyrakloriderna ut och analyserades med NMR. Före analysen hydrolyserades de modifierade proverna, samt dess referens och icke modifierad cellulosa. Till skillnad från referensprovet och den icke modifierade cellulosan så löstes de andra två proverna inte upp fullständigt under hydrolysen. Detta resulterade i att en stor del av den modifierade cellulosan blev kvar i sin fasta form och filterades därmed bort. Detta åskådliggörs i ^1H -NMR-diagrammen då topparna i regionen som motsvarar cellulosas struktur är näst intill obefintliga i jämförelse med estertopparna.

Tabell 4.1: Relevanta områden för cellulosa analyserade med ^1H -NMR där δ är det approximativa kemiska skiftet [26].

Funktionell grupp	δ [ppm]
Primär alkyl	0,9
Hydroxyl	1 - 5,5
Sekundär alkyl	1,3
Tertiär alkyl	1,5
Ester	2 - 2,2
Karboxyl	2 - 2,6
Karbonyl	2 - 2,7
Eter	3,3 - 4
Alkohol	3,4 - 4
Ester	3,7 - 4,1

I de två diagrammen för esterifieringsreferensen och icke modifierad cellulosa ses tre områden av toppar som är av intresse. Området mellan 0,8-1,5 ppm representerar enligt tabellen, olika typer av alkylgrupper som spjälkats från cellulosapolymererna. Topparna vid 2-2,7 ppm är troligtvis nedbrytningsprodukter av cellulosa i form av hydroxylgrupper. Resterande nedbrytningsprodukter motsvaras av topparna i regionen 3,5-4,7 ppm. Tungt vatten, D_2O , användes som lösningsmedel och ses vid toppen 4,79 ppm.

^1H -NMR-diagrammen går alla att se i appendix B där diagrammen för icke modifierad cellulosa samt referens för esterifieringar visas i figur B.1 och B.2. Figurerna B.3 och B.4 visar proverna som modifierats med lauroylklorid respektive 2-etylhexanoylklorid.

Under hydrolysen spjälkas substituenterna från cellulosafibrerna och sönderdelas till karboxylsyra- och alkylgrupper. Karboxylsyragrupperna har frekvensintervallet 2,1-2,2 ppm medan alkylgrupperna har ett lägre frekvensintervall på 0,8-1,5 ppm.

Diagrammen för de prover som modifierats med lauroylklorid samt 2-etylhexanoylklorid skiljer sig en del från referensens diagram, troligtvis på grund av dess olöslighet vid hydrolysen, dock kan relevanta intervall ses. Topparna mellan 0,9-1,5 ppm visar på att olika typer av alkylgrupper finns närvarande i provet. Substituenterna som har spjälkas från cellulosa yta och protoneras och bildar karboxylgrupper, vilka ses i området 2-2,7 ppm. Resterande toppar mellan dessa intervall kan med stor sannolikhet vara hydroxylgrupper som har spjälkats från cellulosa. Toppen vid 2,5 ppm representerar dimetylsulfoxid, DMSO, som i detta fall användes som lösningsmedel för de modifierade proverna. Som nämnts ovan, så var det en mycket liten andel av det modifierade provet som löstes upp under hydrolysen. Detta kan förklara de svaga topparna i intervallet 3,5-4,7 ppm i figur B.3.

^{13}C -NMR**Tabell 4.2:** Relevanta områden för ^{13}C -NMR där δ är det approximativa kemiska skiftet [27], [28].

Funktionell grupp	δ [ppm]
Primär alkyl	0 - 40
Sekundär alkyl	20 - 45
Tertiär alkyl	30 - 60
Alkoholer eller etrar	50 - 90
Karboxylsyror eller estrar	160 - 185

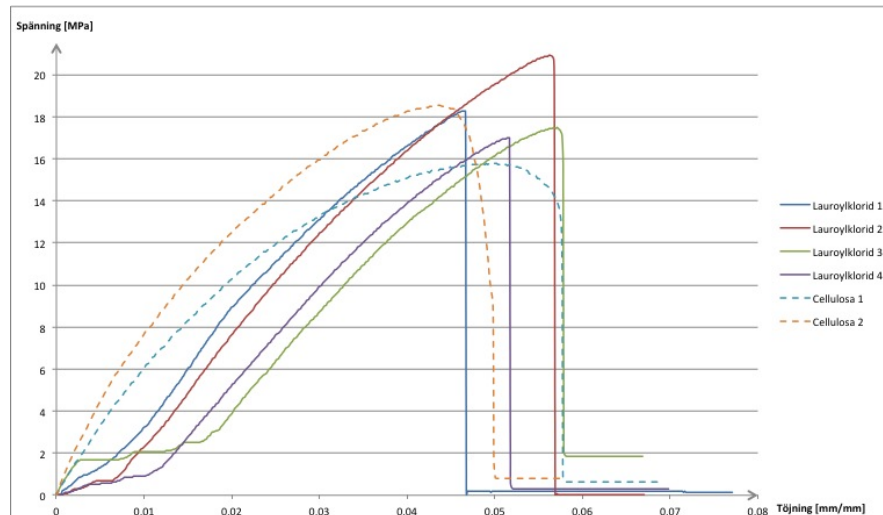
I appendix B ses även ^{13}C -NMR-diagrammen för 2-etylhexanoylklorid- och lauroylkloridmodifikationerna i figur B.7 och B.8. Dessa har ett mycket starkt bakgrundsbrus vilket gör att det inte går att tyda diagrammen.

De regioner som går att urskilja i referensprovets diagram, figur B.6, som även den finns att se i appendix B, är intervallen 20-40 ppm samt 60-80 ppm. Topparna i det första intervallet motsvaras av alkylgrupper, medan det sistnämnda intervallet representerar etrar och alkoholer.

4.4 Dragprov

Dragprovstavar tillverkades med lauroylklorid- och 2-etylhexanoylkloridmodiferad cellulosa samt icke modifierad cellulosa och epoxi. 2-etylhexanoylkloridlaminatet hade en viktprocent på 21,7 % cellulosa och lauroylkloridlaminatet 18,9 %. Det rena cellulosalaminatet hade en viktprocent på 5 %. På grund av absorptionsförmågan hos den icke modifierade cellulosan var det inte möjligt att få en högre viktprocent i provstavarerna med den metod som användes. Dragprovet utfördes med en load cell på 5 kN och en draghastighet på 0,06 mm/sek.

Laminatet med 2-etylhexanoylkloridmodifierad cellulosa blev mycket skört och flagnade var det inte möjligt att stansa ut stavar av denna komposit, som lämpade sig för dragprov. Av alla tre kompositer stansades provstavar ut innan laminaten härdat helt.



Figur 4.8: Dragprovskurva över spänning mot töjning.

I figur 4.8 visas en graf över dragprovernas resultat med provstavar innehållandes icke modifierad cellulosa.

Tabell 4.3: Provstavarnas e-modul.

Provstav	e-modul [MPa]
Lauroylklorid 1	447.09
Lauroylklorid 2	352.66
Lauroylklorid 3	325.45
Lauroylklorid 4	347.25
Cellulosa 1	948.87
Cellulosa 2	1167.88

Den uträknade e-modulen ses i 4.3. De provstavar innehållandes lauroylkloridmodifierad cellulosa som tillverkades under projektets kompositfas gav en lägre e-modul än de provstavar som tillverkades av SSPA. Däremot är e-modulen för de, inom projektet tillverkade provstavarna med icke modifierad cellulosa, högre än den för provstavar med icke modifierad cellulosa från SSPA. Dragprov för provstavarna tillverkade av SSPA kan ses i appendix C, figur C.1 och tillhörande e-modulvärden kan ses i appendix C, tabell C.1.

5

Diskussion och slutsats

I det här avsnittet ställs analysresultaten mot varandra och projektets olika delar kopplas ihop för att få en slutgiltig helhetsbild av projektet. Reflektion av hur ett fortsatt arbete skulle läggas upp, ses i slutet av avsnittet.

De esterifierade proverna uppvisade vissa likheter i IR-spektrumet som kan ses i avsnitt 4. Graferna för samtliga cellulosamodifikationerna uppvisar en variation i absorptionsbandet vid 1640 cm^{-1} som är smalare och har lägre intensitet i jämförelse med referensprovets graf. Även vid våglängden 3400 cm^{-1} är topparna smalare för de modifierade provernas grafer, dock varierar intensiteten mellan dem. En smalare topp tyder på färre olika typer av bindningar som kan absorbera den infraröda strålningen i spektrofotometern. De avsmalnade absorptionsbanden vid 1640 cm^{-1} och 3400 cm^{-1} tyder på färre typer av hydroxylgrupper hos de modifierade proverna som således inte längre kan binda vatten i samma utsträckning som före modifikationen. Det prov som modifierats med kapronsyra skiljer sig något från övriga prover, då intensiteten vid toppen vid 3400 cm^{-1} är högre för kapronsyramodifikationen än för dess referens. Det är lite tvetydigt, ty ett förväntat resultat vore, precis som för övriga modifikationer, att intensiteten skulle vara lägre. Dock skulle detta kunna vara ett resultat av att transmittansen var bättre då kapronsyran analyserades i spektrofotometern än när referensprovet testades. Trots avvikelse tyder den smala toppen på en minskad variation av hydroxylgrupper i provet, vilket antas bero på framgångsrik substitution. Förändringen i ovan nämnda toppar beror med största sannolikhet på en väl genomförd substitution med relativt hög substitutionsgrad. Detta påstående styrks både av variationen hos absorptionsbanden i regionen runt 2900 cm^{-1} samt av toppen vid 1740 cm^{-1} som framträder tydligt i spektrumet. Då olika typer av alkylgrupper finns närvarande i ett prov medför det varierande utslag mellan våglängderna $2850\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$, vilket tydligt kan urskiljas i figur 4.1. För proverna modifierade med lauroylklorid och 2-etylhexanoylklorid är toppen vid

1740 cm^{-1} mycket smal och har hög intensitet. Detta talar för att esterifieringen skett och att toppen som syns i spektrumet inte består av olika typer av karbonyler, utan är specifik för karbonylbindingen i en ester.

Till skillnad från de esterifierade proverna uppvisar eterifieringarna inte lika stora variationer i IR-spektrumet. Det prov som varierar mest är modifikationen med metyljodid, som skiljer sig från referensen vid 1640 cm^{-1} och 3400 cm^{-1} . Både intensitet och bredd har minskat i toppen vid 1640 cm^{-1} , medan toppen vid 3400 cm^{-1} är smalare, men har högre intensitet. Detta kan bero på att substitutionsreaktionen har skett, dock med en låg substitutionsgrad. I figur 4.3 syns, för det prov har som acetylerats, en tydlig topp vid 1740 cm^{-1} , vilket visar på att en esterbinding finns närvarande i provet. Topparna vid våglängderna 1640 cm^{-1} och 3400 cm^{-1} har båda lägre intensitet och är smalare än referensprovet, medan 2900 cm^{-1} -regionen inte uppvisar en större förändring från referensprovet, vilket kan bero på substituentens korta kolkedja. Med stöd från IR-spektrumet kan det konstateras att esterifieringen samt acetyleringen gett goda resultat eftersom den lägre andelen hydroxylgrupper på cellulosan samt det steriska hinder som substituenten utgör, gör det svårare för vattenmolekyler att skapa vätebindningar till hydroxylgrupperna på cellulosaens yta.

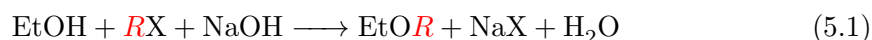
För att kunna förbättra resultaten från FTIR-analysen hade ett antal saker kunnat göras annorlunda. Bakgrundsskanningen för FTIR-analyserna skedde på luft medan proverna analyserades i en KBr-tablett. Om bakgrundsskanningen istället hade skett på en ren KBr-tablett skulle transmittansen förmodligen varit högre och således gett mer entydiga resultat. Vid tillverkningen av tabletterna var det svårt att få en jämn fördelning av fibrer eftersom de var svårimalda. En jämnare fördelning av prov och KBr hade kunnat resultera i en tydligare differens mellan topparna. En del analyser utfördes direkt efter torkning medan andra legat i förvar under ett par dagar. De har inte förvarats i en sluten miljö och kan således ha kontaminerats under tiden. Hade proverna förvarats i en exsickator under väntetiden hade eventuell kontamination minimerats.

Resultaten från WRV-analysen visar på hydrofoba egenskaper hos proverna som esterifierats och acetylerats, så är dock inte fallet för de eterifierade proverna. Dessa uppvisar ingen eller mycket låg hydrofobicitet och är i det avseendet mycket lika referensprovet. Det acetylerade provet påvisar en ökad hydrofobicitet i förhållande till dess referens, men jämfört med 2-etylhexanoylklorid- och lauroylkloridmodifikationerna är den långt från lika effektiv när det gäller att stöta bort vatten. Detta argument, samt resultaten från FTIR-analysen låg till grund för det första urvalet som gjordes, där proverna som modifierats med 2-etylhexanoylklorid och lauroylklorid genomgick ytterligare WRV-tester, tillsammans med icke modifierad cellulosa samt ett referensprov där blötläggningstiden förlängts. Även då uppvisade 2-etylhexanoylklorid- och lauroylkloridmodifikationerna god hydrofobicitet i jämförelse med referensprovet.

De värden som har erhållits från WRV är ett medelvärde av hur fibrerna höll vatten. Alltså kan man inte endast utgå från dessa siffror vid utvärdering av substitutionsgraden, då de inte beskriver hur förändringen av alla fibrer ser ut. Däremot skiljer sig siffrorna

mycket åt för de esterifierade proverna, vilket tyder på att modifieringen har lyckats. Det går däremot inte att säga om den modifierade cellulosa lämpar sig bättre som förstärkning än icke modifierad cellulosa eftersom vattenbeständigheten hos kompositmaterialen inte har undersökts.

Resultaten som har erhållits för de eterifierade proverna indikerar uteslutande att substitution inte har skett i två av tre möjliga reaktioner. Modifieringen med metyljodid tros ha lyckats på grund av att jodid är en bättre lämnande grupp än bromid. Ytterligare en orsak till det kan vara att etanol användes som lösningsmedel i eterifieringsprocessen. Hydroxylgruppen på etanolmolekylen är mer lättillgänglig än de på cellulosa och risken är stor att det istället skett en eterifiering av etanolen. Detta ses i ekvation (5.1).



Vidare kan den låga graden av substitution bero på att det generellt är svårt att utföra en eterreaktion med gott resultat. Reaktionen försvåras dessutom av stora substitutionsgrupper, vilket var fallet i de eterifieringsreaktioner som genomfördes under projektets laborativa fas. Däremot visar analyserna för de esterifierade proverna att en relativt hög substitutionsgrad har erhållits, så även för det prov som modifierats med lauroylklorid, som är den längsta av fettsyrakloriderna som användes. I det avseendet är resultaten från eterifieringsreaktionerna mycket lyckade.

Resultatet från ^{13}C -NMR-analysen, som kan ses i appendix B, var generellt svårtydd på grund av det höga bruset i diagrammet. Detta kan bero på att andelen lösningsmedel var mycket större i förhållande till mängden prov som testades eftersom proverna inte löstes upp ordentligt under hydrolysen. Det ojämna förhållandet mellan prov och lösningsmedel kan förklara den höga lösningsmedelstoppen i graferna för ^{13}C -NMR. Problemet med de ojämna mängdförhållandena gäller även för ^1H -NMR. I övrigt styrker ^1H -NMR-analysen övriga analysresultat.

Dragprovernans kvalitet påverkades mycket av hur kompositen sammanställdes. Laminering skedde vid olika tillfällen och det var svårt att få kompositerna identiska vid varje gjutningstillfälle. För cellulosa modifierad med lauroylklorid fungerade lamineringen bra, epoxin gick igenom hela lagret med cellulosa och gav en jämn komposit där enskilda lager inte gick att urskilja. I fallet med 2-etylhexanoylklorid blev det däremot en ojämn komposit som var sprödare än lauroylkloridmodifikationen och som föll isär vid provstavstillverkningen. Orsaken tros vara de steriska hinder som de ganska bulkiga substitutionsgrupperna 2-etylhexanoylklorid utgör när epoxin binder till cellulosamodifikationen och detta kan även påverka tvärbindingen i epoxin.

Resultaten från dragprovet visar på att kompositen som innehåller icke modifierad cellulosa har en högre e-modul än de kompositer som laminrats med esterifierade fibrer. Med det i åtanke hade det varit intressant att utföra dragprov på provstavar innehållande cellulosa modifierad med ättiksyraanhydrid respektive metyljodid. Detta på grund av att nämnda substituent har kortare kolkedjor som inte utgör lika stora steriska hinder

som de aktuella substituenterna gör. Slutresultaten kan anses lyckade tack vare den höga viktprocent cellulosa som provstavarna innehåller [5].

I samarbete med SSPA framställdes även kompositmaterial innehållande modifierad cellulosa där en annan framställningsmetod användes. Cellulosan förbereddes i ett ark och därefter sögs epoxin in i materialet med hjälp av en vakuumsug. Detta resulterade i tunnare kompositer med en bättre fördelning av cellulosa. Dessvärre saknas värden på kompositens sammansättning vilket gör att de inte går att kommentera i den här rapporten.

Valet av hårdplast kunde ha undersökts och optimerats men den produkt som användes var den enda som fanns tillgänglig i detta projekt. Ytterligare optimeringar skulle vara att variera cellulosa fibrernas längd samt att bestämma i vilken riktning fibrerna låg, i förhållande till varandra i hårdplasten. Ytterligare skulle kompositen kunna tillverkas med en extruder vilket förmodligen hade dispergerat fibrerna bättre i plasten. Denna metod har inte tillämpats då laminering är den föredragna konstruktionsmetoden för att efterlikna SSPAs gjutning av optimistjollskrovet.

Projektets storlek och omfattning medförde begränsningar i både det laborativa och det analytiska arbetet. En uppdelning av huvudsyftet i flera projekt hade kunnat ge mer kvalitativa bedömningar av metoderna. Huvudsyftet var till en början att gjuta ett optimistjollskrov, men det minskades i omfattning genom att huvudsyftet istället blev att framställa en komposit med delsyftet att gjuta ett skrov i mån av tid. Emellertid borde projektet skalats ner ytterligare till flera delprojekt som separat behandlar modifikationsmetoder, substitutionsgrupper samt typ av förstärkning och matris i kompositen. Delsyftet var att tillsammans med SSPA konstruera ett optimistjollskrov i det framtagna kompositmaterialet. På grund av småskalig laborationsutrustning har enbart en liten mängd modifierat material använts som förstärkning till skrovet. Den resterande förstärkningen i båten består av icke modifierad cellulosa.

Sammanfattningsvis kan sägas att syftet med projektet uppnåts. En biokomposit bestående av epoxi och med en hög andel hydrofobiskt modifierad cellulosa har framställts. IR-analyserna visar alla på att det har skett någon form av substitution i de flesta av fallen, vilket understödjes av WRV-analysens resultat som visar på en ökad hydrofobicitet. Andelen modifierad cellulosa i den framtagna kompositen, 18,9 %, i förhållande till tidigare forskning visar på ett lyckat resultat [5]. Däremot saknas statistiskt underlag för resultaten eftersom projektet drivits med fokus på att få fram flertalet modifikationer.

Nästa steg hade varit att ta fram en försöksplan för att statistiskt verifiera processerna och utveckla möjligheterna att få fram mer kvalitativa resultat. Det skulle kunna göras genom dela upp projektet i mindre delprojekt. Eventuellt borde infallsvinkeln på projektet ändras genom att undersöka huruvida andra egenskaper lämpas sig för blandning med epoxi. Hydrofob cellulosa kanske inte är den egenskap som krävs för bra vidhäftning samt hållbarhet. Exempelvis skulle projektet även behandla hur en styv substituent påverkar kompositen jämfört med en mer rörlig komponent.

Litteraturförteckning

- [1] W. International, Living planet report 2014 (2014).
URL http://wwf.panda.org/about_our_earth/all_publications/living_planet_report/
- [2] T. Åström och Jakob Hellman och Petra Salino och Annakarin Swenning och Tommy Jansson och Anders Håkansson, Halvtidsutvärdering av branschforskningsprogrammet för skogs- och träindustrin, Vinnova, Stockholm, 2011.
URL <http://www.vinnova.se/upload/EPiStorePDF/vr-11-05.pdf>
- [3] C. Stenqvist, Trends in energy performance of the swedish pulp and paper industry: 1984–2011 8 (1).
URL http://download-v2.springer.com/static/pdf/583/art%253A10.1007%252Fs12053-014-9276-4.pdf?token2=exp=1432023615~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F583%2Fart%25253A10.1007%25252Fs12053-014-9276-4.pdf*~hmac=69fd56949048d5138f3a16c4f73e601ff90f84ef1b349f2671135bf164fd0bb8
- [4] C. O'Sullivan, Antoinette, Cellulose: the structure slowly unravels, Cellulose 4 (5) (1997) 173–207.
URL <http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1018431705579>
- [5] M. Brodin, Shapeable cellulosic materials, Licentiatuppsatser vid Institutionen för kemi- och bioteknik, Chalmers tekniska högskola, no: 2013:11 (5) (2013) 1–8.
URL <http://publications.lib.chalmers.se/publication/174298-shapeable-cellulosic-materials>
- [6] F. Matthews, R. Rawlings, 1 - overview, in: F. Matthews, R. Rawlings (Eds.), Composite Materials, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Woodhead Publishing, 1999, pp. 1 – 28.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855734739500047>
- [7] L. Nicolais, M. Meo, E. Milella, S. (e-book collection), S. O. service), Composite

- materials: a vision for the future, Springer, London, 2011.
URL <http://link.springer.com/book/10.1007%2F978-0-85729-166-0>
- [8] B. Ellis, Introduction to the chemistry, synthesis, manufacture and characterization of epoxy resins, in: B. Ellis (Ed.), Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Springer Netherlands, 1993, pp. 1–36.
URL http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-94-011-2932-9_1
- [9] Miracle, D. B., S. L. Donaldson, 12. epoxy resins (2001).
URL <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007PRR61/asm-handbook-volume-21/asm-handbo-epoxy-resins>
- [10] J. Dietrich, F. Mirasol, Epoxy resins, ICIS Chemical Business 281 (4) (2012) 42, copyright - Copyright Reed Business Information Limited Jan 23-Jan 29, 2012; Last updated - 2014-12-20.
URL <http://search.proquest.com/docview/918463775?accountid=10041>
- [11] J. M. Jr., R. Bauer, Epoxy resins, in: C. D. Craver, C. E. Carraher (Eds.), Applied Polymer Science: 21st Century, Pergamon, Oxford, 2000, pp. 393 – 424.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080434179500234>
- [12] A. Kuzayev, Study of molecular weight distribution of epoxy resins using gel-permeation chromatography, Polymer Science U.S.S.R. 22 (9) (1980) 2284 – 2290.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032395080900957>
- [13] L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization, Journal of Applied Polymer Science 84 (12) (2002) 2222–2234.
URL <http://opus.bath.ac.uk/2636/>
- [14] S. Kalia, A. Dufresne, B. M. Cherian, B. S. Kaith, L. Avérous, J. Njuguna, E. Nassiopoulos, Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review, International Journal of Polymer Science 2011 (2) (2011) 35 pages.
URL <http://dx.doi.org/10.1155/2011/837875>
- [15] Å. Lars-Erik, T. C. J, The theory behind ftir analysis, Department of Energy Conversion Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
- [16] P. K. K., A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by ftir spectroscopy, Journal of Applied Polymer Science 71 (12) (1999) 1969–1975.
URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990321\)71:12<1969::AID-APP6>3.0.CO;2-D](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990321)71:12<1969::AID-APP6>3.0.CO;2-D)
- [17] H. Merima, Chemical modification of cellulose-new possibilities of some classical routes (2010).

- [18] Wielen, L. C. V., Elder, Thomas, Ragauskas, A. J., Analysis of the topochemical effects of dielectric-barrier discharge on cellulosic fibers, *Cellulose* 12 (2) (2005) 185–196.
URL <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10570-004-2785-0>
- [19] Tensile strength, in: J. Gooch (Ed.), *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer New York, 2007, pp. 958–958.
URL http://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-0-387-30160-0_11415
- [20] J. R. Davis, *Tensile Testing* (2nd Edition, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2004).
URL <http://site.ebrary.com/lib/chalmers/reader.action?ppg=9&docID=10320334&tm=1431681162934>
- [21] *A dictionary of geology and earth sciences* (4 ed.) (2013).
URL <http://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780199653065.001.0001/acref-9780199653065-e-8440>
- [22] C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, M. N. Belgacem, A. Gandini, Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties, *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2) (2006) 1093–1102.
URL <http://dx.doi.org/10.1002/app.23454>
- [23] M. J. I., A. V. A., C. V. P., V. Analia, Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers, *Cellulose* 15 (1) (2008) 149–159.
URL <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10570-007-9145-9>
- [24] O. N. L., T. D. W., Infrared studies of "hardänd softåoods, *Applied Spectroscopy* 43 (3) (1989) 451–455.
URL <https://www.osapublishing.org/as/abstract.cfm?uri=as-43-3-451>
- [25] L. J. B., *Organic structural spectroscopy*, Prentice Hall, Upper Saddle River, N. J, 1998.
- [26] H. Hart, *Organic chemistry : a short course*, Cengage Learning, Belmont, CA, 2012.
- [27] G. H. Schmid, *Organic chemistry*, Mosby incorporated, St Louis, MO, 1996.
- [28] T. W. G. Solomons, *Organic chemistry*, Wiley, New York, 1996.

A

WRV

Här presenteras WRV för samtliga prover.

Avjoniserat vatten 20 minuter

Referens ester: 0,742

Kaprnsyra: 0,399

2-etylhexanoylklorid: 0,161

Lauroylklorid: 0,071

Referens eter: 0,722

Metyljodid: 0,678

1-bromheptan: 0,686

1-bromundecan: 0,699

Referens ättiksyraanhydrid: 0,722

Ättiksyraanhydrid: 0,383

Saltvatten 20 minuter

Referens ester: 1,144

Kaprnsyra: 0,367

2-etylhexanoylklorid: 0,126

Lauroylklorid: 0,119

Referens eter: 0,692

Metyljodid: 0,634

1-bromheptan: 0,619

1-bromundecan: 0,631

Referens ättiksyraanhydrid: 0,732

Ättiksyraanhydrid: 0,440

Avjoniserat vatten två timmar

Icke modifierad cellulosa: 0,771

Referens ester: 0,721

2-etylhexanoylklorid: 0,102

Lauroylklorid: 0,069

Saltvatten två timmar

Icke modifierad cellulosa: 0,733

Referens ester: 0,680

2-etylhexanoylklorid: 0,099

Lauroylklorid: 0,065

A.1 Beräkningsexempel

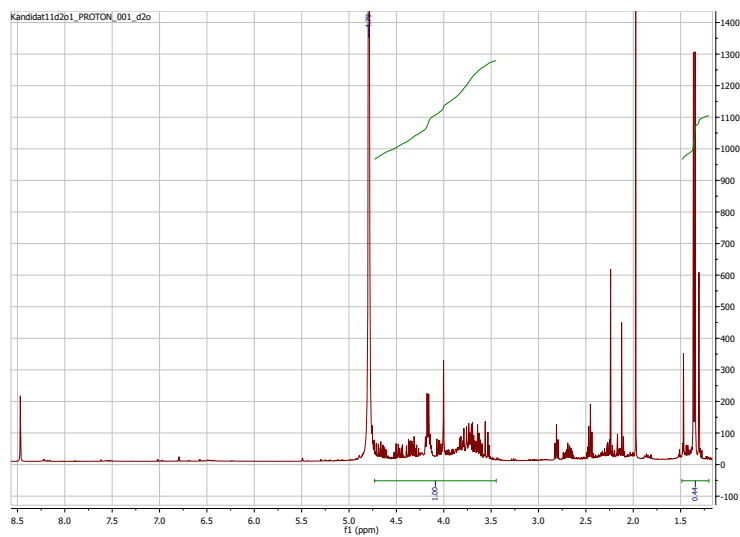
Exemplet görs med värden för den cellulosan som modifierats med lauroylklorid. Provet har haft en blötläggningstid på 20 minuter i saltvatten.

Massan fuktig celllusa: $m_f = 0.1997$ Massan torr cellulosa: $m_t = 0.1785$ Massan vatten: $m_v = 0.0212$

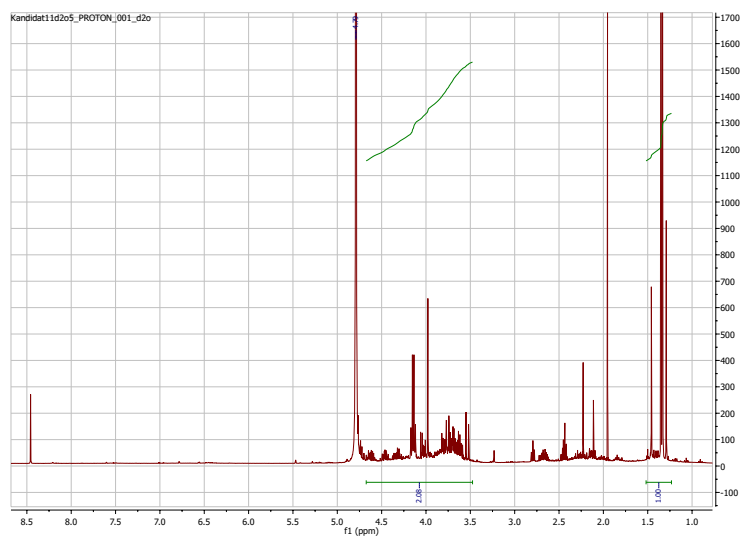
$$WRV = \frac{m_f - m_t}{m_v} = \frac{0.1997 - 0.1785}{0.0212} = 0.119 \quad (\text{A.1})$$

B

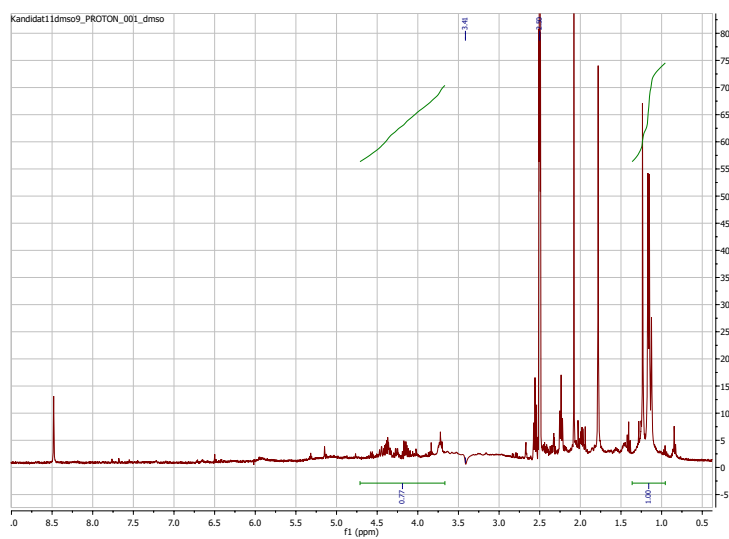
NMR-grafer



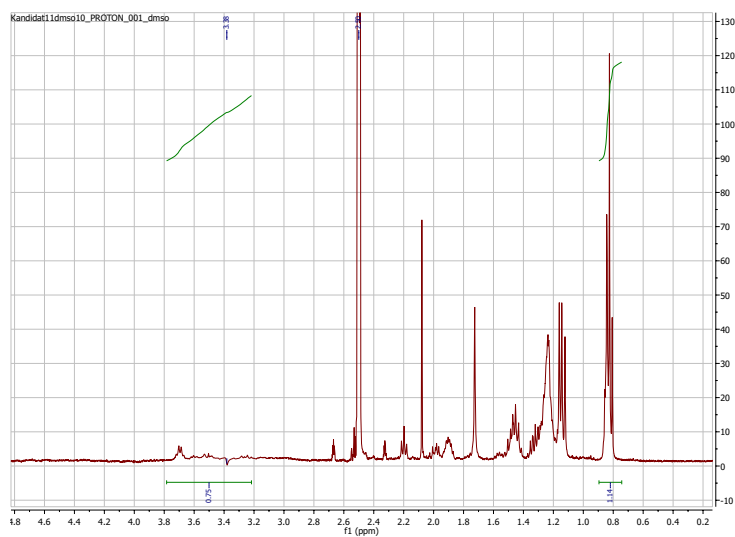
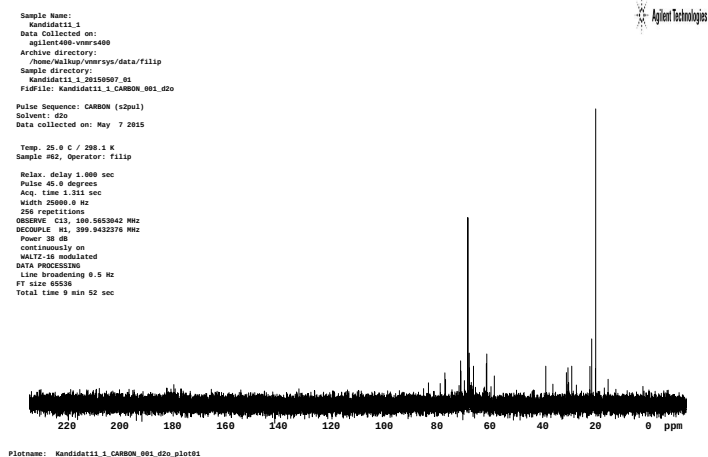
Figur B.1: ^1H -NMR icke modifierad cellulosa.

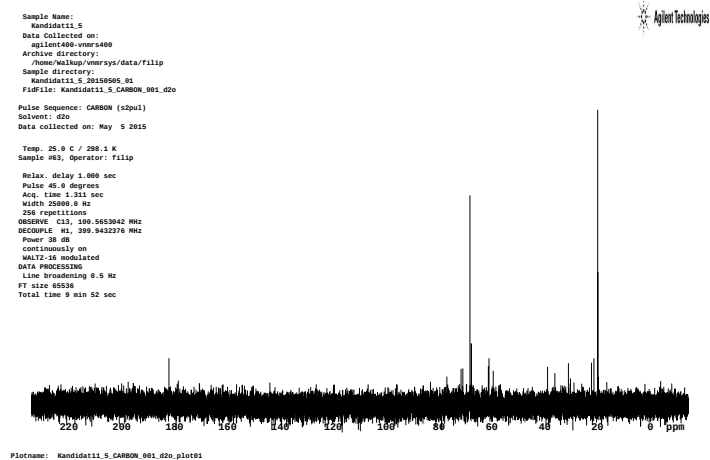
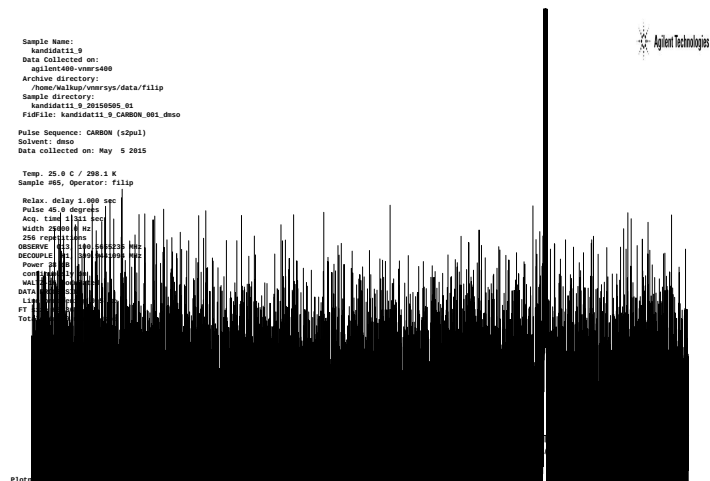


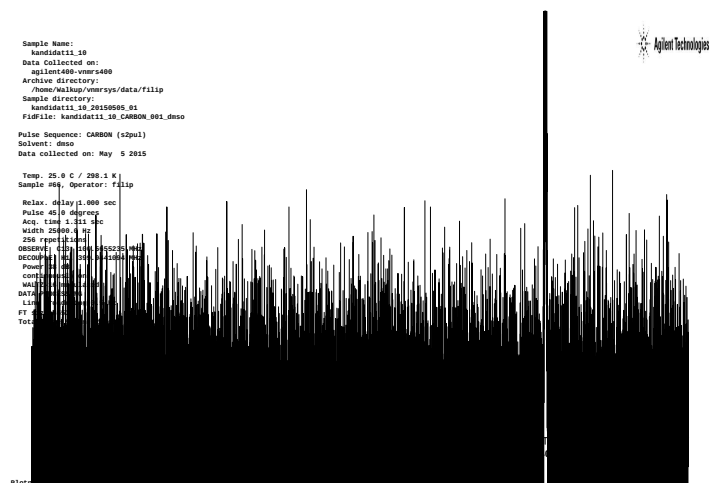
Figur B.2: ^1H -NMR referens för esterifiering.



Figur B.3: ^1H -NMR lauroylklorid.

Figur B.4: ^1H -NMR 2-etylhexanoylchlorid.Figur B.5: ^{13}C -NMR icke modifierad cellulosa.

Figur B.6: ^{13}C -NMR referens för esterifiering.Figur B.7: ^{13}C -NMR lauroylklorid.

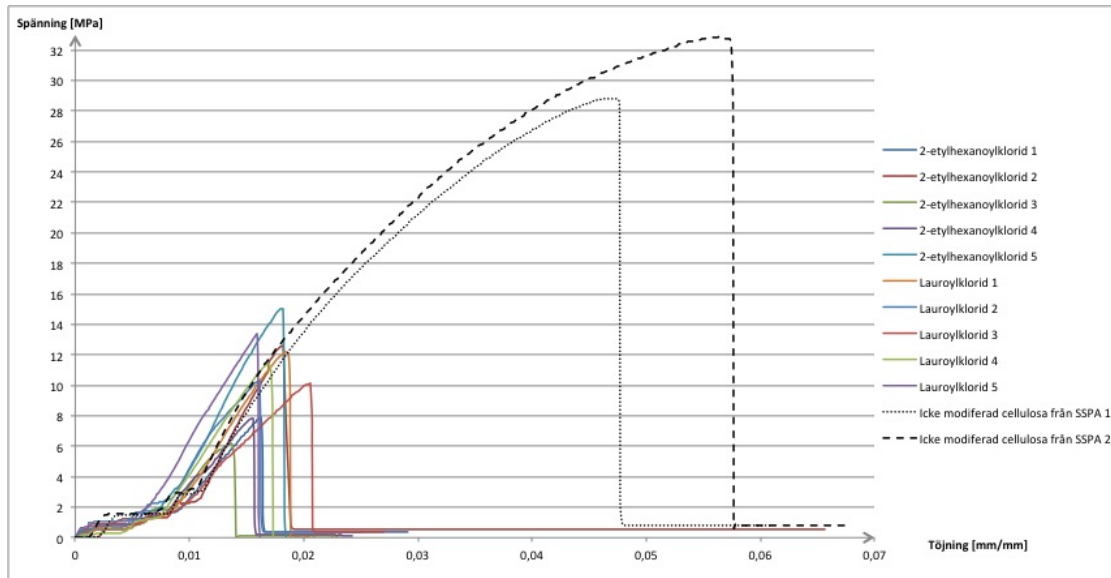
**Figur B.8:** ^{13}C -NMR 2-ethylhexanoylklorid.

C

Dragprov

Tabell C.1: E-modulresultat för provstavar tillverkade av SSPA.

Provstav	e-modul [MPa]
Lauroylklorid 1	661.75
Lauroylklorid 2	597.59
Lauroylklorid 3	496.56
Lauroylklorid 4	678.83
Lauroylklorid 5	839.29
2-etylhexanoylklorid 1	487.28
2-etylhexanoylklorid 2	754.57
2-etylhexanoylklorid 3	458.85
2-etylhexanoylklorid 4	503.80
2-etylhexanoylklorid 5	837.28
Icke modifierad cellulosa från SSPA 1	708.78
Icke modifierad cellulsa från SSPA 2	746.54



Figur C.1: Dragprovkurva över spänning mot töjning.

D

Laboration

Eterifiering med metyljodid

Kemikalier: etanol, natriumhydroxid, metyljodid, destillerat vatten.

Material: 600 ml bägare, 100 ml mätgals, magnetloppa, büchnertratt, slangar, ugn.

utförande:

1. 200 ml etanol, 120 ml natriumhydroxid blandas i en 600 ml bägare.
2. Tillsätt 3g cellulosafuff till blandningen.
3. Låt stå i 30 min under omrörning.
4. Vakuumfiltrera cellulosan och överför till en bägare.
5. Addera 50 ml etanol och 25 ml metyljodid.
5. Bägaren placeras i ett skakbad, 25°C, 24 timmar.
6. Vakuumfiltrera och tvätta cellulosan med destillerat vatten. torka i ugn, 80°C, 24 timmar.

Eterifiering med 1-bromheptan och 1-bromundecan

Kemikalier: Etanol, natriumhydroxid, 1-bromheptan, 1-bromundecan, destillerat vatten

Material : 400 ml bägare, 100 och 500 ml mätglas, värmeplatta, magnetloppa, büchnertratt, slangar, ugn

Utförande:

1. Blanda 100 ml etanol med 60 ml natriumhydroxid i en 400 ml bägare.

2. Tillsätt 3 g cellulosa till blandningen, rör om i 60 minuter.
3. Tillsätts 25 ml av 1-bromheptan/ 1-bromundecan till bägaren och rör om.
4. Låt stå i ett skakbad, 30°C i 24 timmar.
5. Vakuumfiltrera och tvätta med destillerat vatten.
6. Torka i ugn, 70°C, 24 timmar.

Esterifiering men kapronsyra

Kemikalier: Toluen, pyridin, metanol, aceton, destillerat vatten, Tionylklorid, Kapronsyra

Material: 250 ml rundkolv, 300 ml bägare, 100 ml mätglas, värmeplatta, magnetloppa, büchnertratt, slangar, ugn

Utförande:

1. Mät upp 50 ml toluen i en 250 ml rundkolv, tillsätt 7 ml kapronsyra.
2. Addera 4 ml tionylklorid droppvis.
3. Rullindunsta i 100°C, 4-5 timmar.
4. Överför fettsyrakloriden till en 400 ml bägar, under omrörning tillsätt 70 ml toluen och 70 ml pyridin.
5. Tillsätt 3 g cellulosa till blandningen.
6. värm upp till 115°C, under omrörning i 2-6 timmar.
7. Vakuumfiltrerar och tvätta med 50 ml toluen, 75 ml metanol, 50 ml aceton, 75 ml destillerat vatten.
8. Koka i 150-200 ml metanol tills metanolen börja koka.
9. steg 7 och 8 upprepades två gånger.
10. torka i 70°C, 24 timmar.

Esterifiering med lauroylklorid och 2-Etylhexanoylklorid

Kemikalier: Toluen, pyridin, metanol, aceton, destillerat vatten, Lauroylklorid, 2-Etylhexanoylklorid

Material: Två st 250 ml rundkolvar, 300 ml bägare, 100 ml mätglas, värmeplatta, magnetloppa, büchnertratt, slangar, ugn

Utförande:

1. Blanda 70 ml toluen och 70 ml pyridin i en 250 ml rundkolv.
2. Tillsätt 3 g cellulosa till blandningen.
3. Addera 10 ml Lauroylklorid/ 2-Etylhexanoylklorid.

4. Värm upp till 115°C i 24 timmar under omrörning.
5. Vakuumfiltrerar och tvätta med 50 ml toluen, 75 ml metanol, 50 ml aceton, 75 ml destillerat vatten.
6. Koka i 150-200 ml metanol tills metanolen börja koka.
7. steg 5 och 6 upprepades två gånger.
8. Torka i 70°C, 24 timmar.

Acetylering med ättiksyra

Kemikalier: Pyridin, ättiksyra, N,N-dimethylaminopyridine (DMAP), destillerat vatten

Material: 250 ml rundkolv, 100 ml mätglas, värmeplatta, magnetloppa, büchnertratt, slangar, ugn

Utförande:

1. Blanda 60 ml pyridin och 60 ml ättiksyra i en 250 ml rundkolv
2. Tillsätt ett litet sked DMAP och 3 g cellulosa.
3. Värm upp till 60°C i 24 timmar under omrörning.
4. Vakuumfiltrera och tvätta med cirka 300 ml destillerat vatten.
5. Torka i 60°C, 24 timmar.

Hydrolys inför NMR analys

1. Väg upp cirka 200 mg av varje prov i en bägare (minst 100 ml).
2. Tillsätt 3 ml 72 % svavelsyra till varje prov och rör om med glasstav.
3. Ställ bägarna med prover i en exsickator kopplad till vakuumsug i 15 minuter.
4. Flytta bägarna med prover till skakbaded hållandes 30°C. Låt stå där i 60 minuter.
5. Väg upp 84 g avjoniserat vatten i bägarna och sätt aluminiumfolie som ett lock över bägarna. Skriv på både bägarna och aluminiumfolien vilket prov det är. Risker finns att märkningen försvinner under autoklaveringen.
6. Följ instruktionerna för autoklaven. När autoklaven kommit upp i temperatur, sätt i bägarna med prov i och förslut autoklaven. Autoklavera på 125°C med tryck.
7. Efter cirka 1-1,5 timmar. Stäng av autoklaven och låt gå ner i tryck samt svalna innan du öppnar och tar ut bägarna.

För NMR analyser

För att kunna använda hydrolysaten för NMR analyser måste hydrolysaten neutraliseras med bariumhydroxid.

8. Tillsätt cirka tre skedar med bariumhydroxid (fast vitt pulver) i provet och rör om. Låt stå i cirka 3-4 timmar.
9. Filtrera bort bariumhydroxiden med hjälp av filterpapper och tratt (tar lång tid).
10. Neutralisera med svavelsyra.
11. Filtrera därefter bort det sista bariumhydroxiden (som gick igenom filtret) med hjälp av sugfiltrering och speciella filterpapper. Filtrera tills en klar vätska.
12. Driv av vattnet på en rullindunstare.
13. Lös upp de fasta kristallerna i cirka 0,7 ml denaturerat lösningsmedel.
14. För över till NMR-rör.