



# CHALMERS

---



## Mekaniska och aktiva egenskaper hos strukturer av nanokristallin cellulosa

GUSTAV BARNÅ, JOHN BENJAMINSSON, MALTE CLARK, WILLIAM LUNDSTRÖM,  
VIKTOR PREINITZ GÄRDINGE, ALEXANDER YOUNG

Institutionen för Kemi och Kemiteknik, Avdelningen för Kemi och Biokemi

---

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA  
Göteborg 2023  
[www.chalmers.se](http://www.chalmers.se)



KANDIDATUPPSATS 2023

## **Mekaniska och aktiva egenskaper hos strukturer av nanokristallin cellulosa**

Gustav Barnå, John Benjaminsson, Malte Clark, William Lundström,  
Viktor Preinitz Gärdinge, Alexander Young



**CHALMERS**

Institutionen för Kemi och Kemiteknik  
*Avdelningen för Kemi och Biokemi*  
KBTX16-23-01  
Chalmers Tekniska Högskola  
Göteborg, Sverige

Mekaniska och aktiva egenskaper hos strukturer av nanokristallin cellulosa  
GUSTAV BARNÅ, JOHN BENJAMINSSON, MALTE CLARK, WILLIAM LUNDSTRÖM,  
VIKTOR PREINITZ GÄRDINGE, ALEXANDER YOUNG

© Gustav Barnå, John Benjaminsson, Malte Clark, William Lundström,  
Viktor Preinitz Gärdinge, Alexander Young, 2023.

Handledare: Gunnar Westman, Institutionen för Kemi och Kemiteknik  
Examinator: Anna Martinelli, Institutionen för Kemi och Kemiteknik

Kandidatuppsats 2023  
Institutionen för Kemi och Kemiteknik  
Chalmers Tekniska Högskola  
SE-412 96 Göteborg  
Telefon +46 31 772 1000

Omslagsbild: *Self-assembly of Cellulose Nanocrystals* av Gwendoline Delepierre, University of Fribourg [1].  
Interfas av CNC-kristalliter som aggregerar i glaskapillär mellan korsade polarisatorer, fotat med 25X förstoring.  
© CC-BY-NC-ND: Gwendoline Delepierre, 2019.

Skriven i L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X  
Göteborg 2023

## **Förord**

Vi vill rikta ett hjärtligt tack till vår handledare, Gunnar Westman, som alltid gjort sig tid för våra frågor, både dumma och kloka, och väglett oss från start till mål. Din expertis på området och strävan för forskning har varit oerhört inspirerande.

Vi vill också tacka de som hjälpt oss på Avdelningen för Tillämpad Kemi, liksom Avdelningen för Kemi och Biokemi, som med snabbt och vänligt bemötande hjälpt oss med laboratorietrustning och andra praktiska frågor. Vi riktar också ett tack till er alla som välkomnat oss till den vänliga gemenskapen på labbet.

# Mechanical and active properties of structures of crystalline nanocellulose

## Abstract

Nanotechnology is a field of science involving the manipulation of structures smaller than 100 nanometers, often involving singular molecules or atoms. At this scale, unique material properties that enable new and interesting applications appear. Nanocellulose is a nanomaterial with promising future prospects in this area of research, mainly because of its renewable and biocompatible properties. Furthermore, it is very suitable for chemical modification as the large amount of hydroxyl and sulfate groups easily allow for substitution reactions, in addition to coordination with cations.

One purpose of this study was to investigate the possibility of chemically modifying nanocellulose such that it reversibly changes its physical structure when exposed to an external stimuli. More specifically, the possibility of achieving it through a mechanism known as piezoelectricity, where a material contorts or vibrates as a current or voltage is applied to it, or vice versa, was investigated. Another purpose was to determine the effect of different factors in the manufacturing process on the resulting structure and material properties of nanocellulose-based aerogels. Lastly, gaining insight into how molecular interactions between cellulose crystallites affect observed macroscopic phenomena was a key focus of the study. A major challenge with producing films and aerogels that can bend and compress, respectively, from a renewable and natural source such as cellulose, is its fragility and stiffness. This problem emphasizes the importance of chemical modification and its ability to alter the structure of nanocellulose on a molecular scale, such that it obtains the desired properties. Research on which additives successfully increase the flexibility and piezoelectric properties of nanocellulose is therefore a central part of this review. In order to accomplish this, the task was divided into three main steps. Firstly, manufacturing nanocrystalline cellulose by hydrolysis of microcrystalline cellulose (MCC) with sulfuric acid, followed by producing nanocellulose-based films and aerogels. Secondly, identifying chemical additives or modifications of the cellulose crystallites that provide the durability necessary to repeatedly change the macroscopic structure without fracturing. Additionally, inducing piezoelectric qualities in films by a similar methodology. Thirdly, a quantitative comparison of the mechanical and electrical properties of films and aerogels that passed the initial trials. Consequently, the effects of the chemical modifications and other factors was determined.

Triethanolamine proved to be especially successful as a plasticizing additive for the films, providing the greatest increase in flexibility and durability. Moreover, including azetidinium salts in the manufacturing of films resulted in the emergence of stronger piezoelectric effects compared to alternatives, such as triethanolamine and tartaric acid. Aerogels frozen in carbon dioxide ice baths crystallize into a more uniform directional structure, characterized by a distinct horizontal surface layer and vertical fibers throughout, in comparison to their counterparts produced by freezing at  $-80^{\circ}\text{C}$  followed by freeze-drying. Furthermore, this resulted in a more reflective and lustrous surface with better rebound and less structural damage when compressed. In conclusion, modifying nanocellulose films with triethanolamine and azetidinium salts provided the desired mechanical and electrical properties respectively. Moreover, including PVA as an additive followed by freeze drying in carbon dioxide ice baths resulted in more structured, durable and flexible aerogels.

## Sammandrag

Nanoteknik är ett forskningsområde som inkluderar hantering och manipulation av strukturer mindre än 100 nanometer i någon dimension, och involverar därför ofta enstaka molekyler eller atomer. På denna skala uppstår unika materialegenskaper som möjliggör nya intressanta tillämpningar. Nanocellulosa är ett sådant nanomaterial, med goda framtidsutsikter inom detta forskningsområde, huvudsakligen på grund av dess förnybara och biokompatibla egenskaper. Det är också lämpligt för kemisk modifiering eftersom dess många hydroxyl- och sulfatgrupper enkelt möjliggör substitutionsreaktioner, samt koordinering med katjoner.

I denna studie undersöks möjligheten att kemiskt modifiera nanocellulosa så att dess fysiska struktur reversibelt förändras då extern stimuli appliceras. Mer specifikt undersöks möjligheten att producera en film av materialet som vibrerar då en elektrisk ström passerar genom den, via en mekanism som kallas piezoelektricitet. Ett annat syfte är att bestämma effekten av olika faktorer i tillverkningsprocessen på den resulterande strukturen och materialegenskaper hos nanocellulosabaserade aerogeler. Slutligen är ett huvudfokus med studien att få insikt om hur molekylära interaktioner mellan cellulosa-kristalliter påverkar observerade makroskopiska fenomen. En stor utmaning med att producera filmer och aerogeler som kan böjas respektive komprimeras från cellulosa är att de visats vara både spröda och sköra. Detta problem understryker vikten av kemisk modifiering och dess förmåga att ändra strukturen hos nanocellulosa på molekylär nivå, sådant att den får de önskade egenskaperna. Forskning om vilka additiv som lyckas öka nanocellulosans flexibilitet och piezoelektriska egenskaper är därför en central del av denna studie. För att uppnå detta delades uppgiften in i tre huvudsteg. Det första är tillverkningen av nanocellulosa via svavelsyrahydrolys av mikrokristallin cellulosa (MCC), följt av tillverkningen av nanocellulosabaserade filmer och aerogeler. Det andra steget är att identifiera kemiska tillsatser eller modifieringar av cellulosa-kristalliterna som tillför den nödvändiga hållbarheten för att den makroskopiska strukturen ska kunna deformeras utan brott. Vidare, att inducera piezoelektriska egenskaper i filmerna via en liknande metod. Det tredje steget är en kvantitativ jämförelse av mekaniska och elektriska egenskaper av filmer och aerogeler som klarat föregående tester. Följaktligen bestämdes påverkan av kemiska modifieringar och andra faktorer.

Trietanolamin visade sig vara speciellt bra som mjukgörande tillsats till filmerna, och gav den största förbättringen av flexibilitet och hållbarhet. Dessutom resulterade tillsatsen av azetidiniumsalter under tillverkningen av filmerna i starkare piezoelektriska egenskaper jämfört med andra additiv, såsom trietanolamin och vinsyra. Aerogeler vilka frystes ner i kolsyrebad kristalliserade till en mer enhetligt riktad struktur som karakteriseras av ett distinkt horisontellt ytlager och genomgående vertikala fibrer, i jämförelse med de aerogelerna som frystes med djupfrys. Detta resulterade även i en mer reflekterande och glansig yta med bättre återfjädring och mindre strukturell skada under kompression. Sammanfattningsvis visade det sig att modifiering av nanocellulosa med trietanolamin och azetidiniumsalter gav de önskade mekaniska respektive elektriska egenskaperna för filmerna. Dessutom resulterade tillsatsen av PVA följt av frystorkning i torrisbad i mer strukturerade, hållbara, och flexibla aerogeler.

# Innehåll

<b>1 Inledning</b>	<b>1</b>
1.1 Syfte . . . . .	2
1.2 Problembeskrivning . . . . .	2
1.3 Avgränsningar . . . . .	2
<b>2 Bakgrund</b>	<b>3</b>
2.1 Nanokristallin cellulosa . . . . .	3
2.2 Struktur av CNC . . . . .	5
2.3 Kemisk ytmodifiering . . . . .	6
2.4 Filmer av CNC . . . . .	6
2.5 Piezoelektrisk effekt . . . . .	7
2.6 Deformation av material . . . . .	7
2.7 Aerogeler av CNC . . . . .	8
<b>3 Metod</b>	<b>8</b>
3.1 Undersökning av filmer och aerogel . . . . .	8
3.1.1 Mekaniska egenskaper hos filmer . . . . .	9
3.1.2 Mekaniska karaktärsdrag hos aerogeler . . . . .	10
3.1.3 Piezoelektriska egenskaper hos filmer . . . . .	11
<b>4 Genomförande</b>	<b>13</b>
4.1 Tidigare forskning . . . . .	13
4.2 Kemikalieförteckning . . . . .	13
4.3 Framställning av CNC via svavelsyrahydrolys . . . . .	14

4.4	Framställning av filmer . . . . .	14
4.5	Framställning av aerogel . . . . .	17
4.6	Undersökning av materialegenskaper . . . . .	18
<b>5</b>	<b>Resultat</b>	<b>20</b>
5.1	Filmer . . . . .	20
5.1.1	Kvalitativ utvärdering . . . . .	20
5.1.2	Mekaniska egenskaper hos CNC-filmer . . . . .	20
5.1.3	Piezoelektriska mätningar . . . . .	22
5.2	Aerogeler . . . . .	23
5.2.1	Kvalitativ screening . . . . .	23
5.2.2	Färg och ytstruktur . . . . .	24
5.2.3	Mekaniska karaktärsdrag . . . . .	25
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>26</b>
6.1	Filmer . . . . .	26
6.1.1	Mekaniska egenskaper hos filmer . . . . .	26
6.1.2	Piezoelektricitet . . . . .	26
6.1.3	Hydrofil-hydrofobkompositformskiftande strukturer . . . . .	27
6.2	Aerogeler . . . . .	28
<b>A</b>	<b>Protokoll för svavelsyrahydrolys</b>	<b>32</b>
<b>B</b>	<b>Protokoll för framställning av CNC-filmer</b>	<b>33</b>
<b>C</b>	<b>Protokoll för framställning av aerogeler</b>	<b>34</b>

## Ordlista

**aerogel** Fast material med mycket låg densitet och hög porositet, som skapas genom att avlägsna vätskekomponenten från konventionell gel.

**bouligand** Spiralformad mikroskopisk struktur bestående av flera ingående, men separata komponenter, till skillnad från en helix som är en enskild och sammanhängande struktur.

**flockulering** Kemisk process där partiklar i en vätska eller suspension interagerar med varandra genom ickekovalenta krafter och bildar klumpar som är större och tyngre än de enskilda partiklarna.

**frystorkning** Metod där ett material utsätts för frysning under vakuum, här för att sublimera bort vätskan ur ett prov utan att dess struktur ändras.

**gräddbildning** Process där droppar i en gel ansamlas vid vätskans yta.

**koalescens** Process där två eller flera droppar i en vätska eller gas slås samman till en större droppe eller partikel.

**kristall** Ett fast ämne där atomerna är ordnade i ett regelbundet, geometriskt mönster i en enda sammanhängande orientering. Består av en stor mängd kristalliter.

**kristallit** Atomär eller molekyllär struktur som upprepar sig i en regelbunden och periodisk ordning, där olika delar kan ha olika orienteringar.

**piezoelektricitet** Förmågan hos ett material att omvandla mekaniskt tryck eller deformation till elektrisk spänning.

**sonikering** En teknik, även kallad ultraljudshomogenisering, som nyttjar ultraljudsvågor för att bryta ner aggregat av partiklar och homogenisera vätskelösningar.

**sterisk bulk** Den volym som upptas av en molekyl och beror på dess struktur och ingående atomers storlek. Kan begränsa interaktionen med andra molekyler och atomer, och därmed dess reaktivitet.

**svavelsyrahydrolys** Här, tillverkningsmetod för CNC som bygger på nedbrytning av mikrokristallin cellulosa katalyserad av svavelsyrans deprotonering i vattenlösning.

## Förkortningar

**Az-salt** Azetidiniumsalt.

**CNC** Nanokristallin cellulosa, från engelskans *cellulose nanocrystals*.

**DMSO** Dimetylsulfoxid.

**MCC** Mikrokristallin cellulosa, från engelskans *microcrystalline cellulose*.

**Nitril** 3,3'-iminodipropionitril.

**PVA** Polyvinylalkohol.

**PVDF** Polyvinylidenfluorid.

**SDS** Natriumdodecylsulfat, från engelskans *sodium dodecyl sulfate*.

# 1 Inledning

Nanoteknik är ett vetenskapsområde som definieras som hanterandet av materia med minst en dimension i storleksintervallet 1-100 nanometer [2]. När dimensionerna för ett material når denna storleksordning uppstår unika egenskaper som möjliggör en mångfald av intressanta tillämpningar. De flesta av dagens tillämpningar hör till den så kallade *första generationen* av nanoteknik där nanostrukturer bidrar med passiva egenskaper i diverse material, det vill säga egenskaper som inte ändrar karaktär vid materialets användning [3]. Exempel på sådana tillämpningar är nanopartiklar av titandioxid i solkrämer som skyddar mot UV-strålning och samtidigt låter krämen vara genomskinlig, eller nanoförstärkning som kan underlätta rengöring och ge skrapåtlighet till ytor och skärmar [2]. Den *andra generationens* nanoteknik, som just nu är i sin linda, bygger på nyttjandet av nanostrukturer med egenskaper som ändrar karaktär beroende på yttre stimuli, så kallade aktiva egenskaper [4]. Denna variant av nanoteknik skulle exempelvis kunna tillämpas i en förpackning för mat som ger en varnande färgskiftning när innehållet blivit dåligt, eller i målinriktade läkemedel som endast blir aktiva när de når sitt mål i kroppen.

För att skapa nanopartiklar med passiva eller aktiva egenskaper kan kemisk modifiering av partiklarnas yta utgöra ett möjligt förfarande. Genom att foga funktionella grupper till partiklarnas yta kan deras egenskaper anpassas till ett specifikt ändamål. Ett nanomaterial som lämpar sig särskilt för denna typ av kemisk modifiering är nanocellulosa. Nanocellulosans kemiska struktur kännetecknas av ett stort antal hydroxylgrupper på partiklarnas yta där funktionella grupper kan substitueras in och potentiellt ge cellulosan nya egenskaper [5]. Dessutom är nanocellulosa intressant ur ett hållbarhetsperspektiv då cellulosa är en ogiftig, rikligt förekommande och förnybar naturresurs [6]. Nanocellulosa klassificeras i tre grupper: Nanokristallin cellulosa, nanofibrillär cellulosa och bakteriell cellulosa [4]. Den form som är relevant för detta arbete är *nanokristallin cellulosa* (CNC). Vid tillverkning av CNC bildas negativt laddade sulfatgrupper på flera av cellulosans hydroxylgrupper. Dessa gör det möjligt för CNC att interagera med katjoner eftersom dessa kan koordinera till sulfatgrupperna med jonbindningar.

Vilka egenskaper som bör eftersträvas i ett material med CNC beror givetvis på vilket material man avser att tillverka. Två material som kan tillverkas från CNC är cellulosafilm och aerogel. En cellulosafilm av CNC tillverkas genom att lösningsmedlet i en CNC-suspension avdunstar. När en sådan film tillverkas utan tillsatser blir den skör och ömtålig, vilket oftast inte är önskvärt. Därför kan mjukgörare användas för att öka filmens styrka och flexibilitet [7]. Flera av dessa har gemensamt att de likt cellulosan innehåller hydroxylgrupper i sin struktur. Dessa koordinerar till cellulosaytan och minskar vätebindningen mellan cellulosakristalliterna vilket resulterar i bättre flexibilitet i den slutliga filmen. Detta är viktigt i flera tillämpningar där filmen behöver tåla deformation utan att den spricker. Exempel på mjukgörare med hydroxylgrupper som kan tillsättas är glycerol och sorbitol. En mjukgörare kan också vara en katjon som binder till sulfatgrupperna. Detta skapar en sterisk bulk som därigenom minskar vätebindningen mellan kristalliterna. En mjukgörande kemisk tillsats kan betraktas som en passiv egenskap, eftersom den inte påverkas reversibelt av yttre stimulering.

När det gäller vilka aktiva egenskaper som skulle kunna ges filmen finns flera valmöjligheter: optiska, elektriska, magnetiska, och så vidare. En möjlig egenskap som lämpligen kombineras med en stark och flexibel film är piezoelektricitet, vilket definieras som förmågan hos ett material att generera en spänning under inverkan av ett mekaniskt stimuli [8]. Denna egenskap är aktiv eftersom ett stimuli i filmen är tänkt att ge upphov till en reaktion. "Stimuli" avser i detta fall böjning av filmen, medan "reaktionen" utgörs av den elektriska spänningen som uppstår. Ett material med dessa egenskaper kan potentiellt ha många intressanta tillämpningar där vibrationer i omgivningen skulle kunna användas som energikällor, till exempel kroppsrörelser och ljudvågor [6]. En utmaning är att identifiera vilka kemiska modifieringar som potentiellt kan ge en CNC-film piezoelektriska egenskaper.

Ett annat material som kan tillverkas av CNC är aerogeler. En suspension av nanocellulosa fryses då ner till -80 grader celsius varefter den frystorkas [9]. Då vattnet avdunstar behåller kristalliterna sin struktur och skapar ett poröst material som kan kallas antingen skum eller aerogel beroende på strukturen. Ett sådant material kan exempelvis användas som värmeisolering och har också viss brandbeständighet. En aerogel bör lämpligen besitta flera passiva egenskaper såsom styrka, flexibilitet och återfjädringsförmåga.

## 1.1 Syfte

Att skapa filmer av nanokristallin cellulosa (CNC) som reproducerbart reagerar på yttre stimulans, ett *aktivt nanosystem*. Specifikt, att skapa en film som genomgår en reversibel makrostrukturell förändring, det vill säga en formändring, vid yttre stimulans. Att skapa aerogeler av CNC och undersöka hur faktorer i tillverkningsprocessen påverkar dess struktur, liksom dess materialegenskaper. Att få insikt i hur molekylära interaktioner med och mellan cellulosa-kristalliterna kan förklara observerade makroskopiska fenomen.

## 1.2 Problembeskrivning

Studiens syfte kan fördelas på följande problembeskrivningar:

1. Framställning av CNC från mikrokristallin cellulosa, och därefter filmer och aerogeler av denna CNC.
2. Identifiering av kemiska additiv eller ytmodifieringar av cellulosa-kristalliterna som för filmerna ger dessa: i första hand, nödvändig mekanisk hållbarhet för upprepade formändring, och i andra hand, en aktiv funktion såsom piezoelektriska egenskaper, som bedömts vara ett lämpligt fenomen att nyttja för sådan formändring. Denna identifiering sker genom kvalitativ utvärdering, följt av kvantitativa jämförelser av mekaniska och elektriska egenskaper.
3. Kvalitativ jämförelse av aerogeler utgående från en försöksplanering som tar hänsyn till flera faktorer i tillverkningsprocessen.

## 1.3 Avgränsningar

Studiens omfattning begränsades för att möjliggöra färdigställande inom given tidsram och resurstillgång.

Det finns två huvudsakliga typer av nanocellulosa som båda kan användas vid tillverkningen av filmer och aerogeler: *nanokristallin*, och *nanofibrillär*. Endast nanokristallin cellulosa (CNC) undersöktes i denna studie. Studien utgår från *piezoelektriska egenskaper* som huvudsaklig angreppspunkt för erhållandet av den aktiva funktionen: formändring till följd av applicerad elektrisk spänning. Annan möjlig yttre stimuli, såsom applicerat magnetfält, eller bestrålning, bortses således. Relevanta egenskaper att undersöka hos filmen begränsas därmed till piezoelektriska och mekaniska egenskaper.

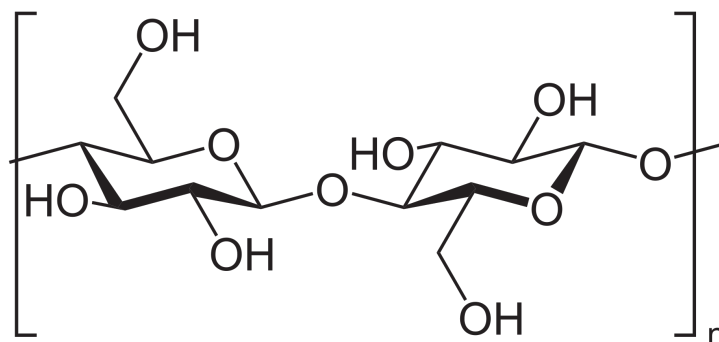
Undersökta faktorer i aerogelernas tillverkningsprocess begränsades till torrhalt av cellulosa, koncentration av eventuella additiv, liksom val av nedfrysningsmetod. Dess utvärderade egenskaper begränsades till makrokristallin struktur, optiska egenskaper, och återfjädringsförmåga efter axial kompression.

Eftersom material av nanocellulosa har applikationer inom många olika områden, däribland medicin och vattenrening, är det viktigt att inte använda kemikalier som är skadliga för människa eller miljö. Därför användes inga sådana hälso- eller miljöfarliga ämnen i studien.

## 2 Bakgrund

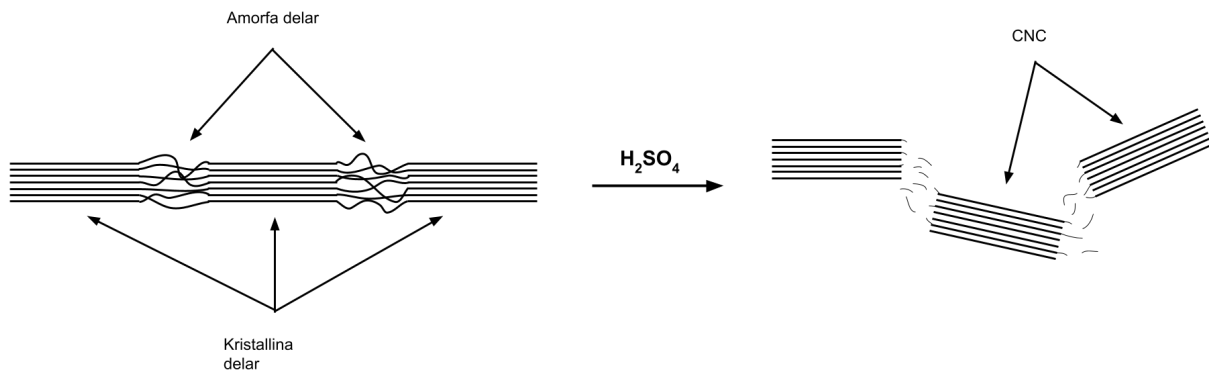
### 2.1 Nanokristallin cellulosa

Cellulosa är den huvudsakliga strukturella komponenten i växter och brukar i litteraturen beskrivas som den vanligaste biopolymeren på jorden [10]. Cellulosa finns i cellväggen och ger växter strukturell stadga och flexibilitet. Cellulosa har utmärkta egenskaper gällande styrka och flexibilitet. Det är bland annat detta som gör trä lämpligt som byggmaterial, där cellulosahalt är 40-50 viktprocent. Cellulosans styrka kan härledas till dess kemiska struktur, vilken visas i Figur 1. Denna består av upprepande glukosenheter, där två sammanlänkade glukosmolekyler utgör cellubios, den repeterande enheten i cellulosa [11]. Varje sockerenhet innehåller tre hydroxylgrupper, och dessa ger upphov till starka intermolekylära krafter mellan polymerkedjorna [10].



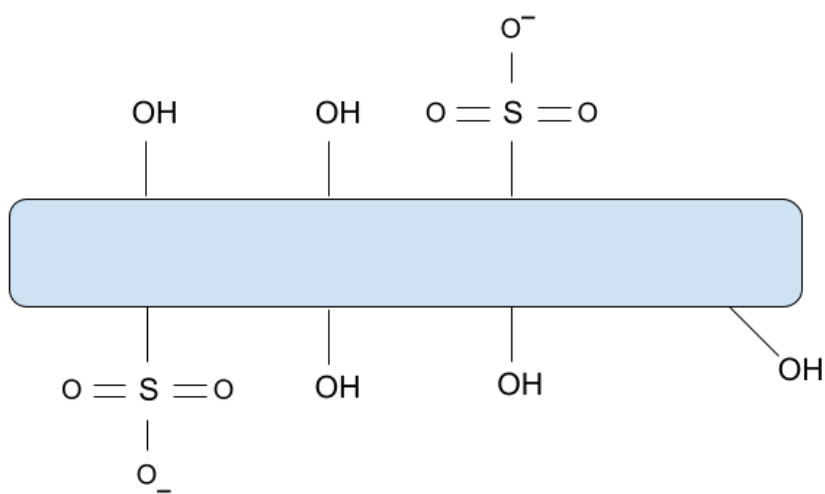
**Figur 1:** Två glukosenheter som utgör cellubios, vilken är den upprepande enheten i cellulosa. Från [12], Public Domain.

I växters cellväggar är cellulosakedjorna sammanbundna i så kallade mikrofibriller [10]. Mikrofibrillerna består av omväxlande kristallina och amorfa delar, vilket illustreras i Figur 2. I de amorfa delarna är cellulosakedjorna inte lika tätt bundna som i de kristallina delarna. Detta möjliggör extrahering av nanopartiklar via syrahydrolys, där syra används för att lösa upp de amorfa delarna. De återstående kristallina delarna kallas för nanokristallin cellulosa, CNC.



**Figur 2:** En microfibrill med amorfa och kristallina delar. De amorfa delarna löses upp vid behandling med svavelsyra och CNC blir kvar.

Flera syror kan användas vid hydrolysis, men den vanligaste är svavelsyra [13]. När svavelsyra används vid hydrolysen bildas sulfatgrupper på vissa av ytans hydroxylgrupper. Ytan hos en CNC-kristallit illustreras i Figur 3. Sulfatgruppernas negativa laddning bidrar till elektrostatisk stabilisering av suspensionen genom de negativa laddningarnas repellerande verkan. Detta förhindrar att flockning sker där partiklarnas relativt starka van der Waals-krafter leder till att partiklarna klumpar ihop sig. När hydrolysis av cellulosa har genomförts erhålls en viskös vattensuspension som sedan sonikeras för att lösa upp mindre aggregat. CNC-partiklar är avlånga och dimensionerna varierar mycket beroende på cellulosa-källan. En typisk storlek är ungefär 5-20 x 100-500 nanometer. CNC som tillverkats från mikrokristallin cellulosa, vilket används i denna undersökning, får de ungefärliga dimensionerna 50 x 200 nanometer, men detta kan påverkas mycket av hur tillverkningen går till samt vilka naturresurser som används.

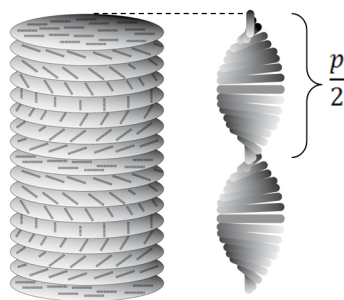


**Figur 3:** Schematisk bild av CNC-kristallit som illustrerar de sulfat- och hydroxylgrupper som finns på dess yta.

## 2.2 Struktur av CNC

De strukturer som CNC-kristalliterna bildar i växelverkan med varandra är mycket relevanta i detta projekt. Strukturen hos de ordnade kristalliterna har stor påverkan på både mekaniska och piezoelektriska egenskaper.

I en vattensuspension är CNC-kristalliterna självordnande då de strävar efter att få en så energimässigt gynnsam struktur som möjligt [14]. På grund av de hydroxylgrupper som cellulosan innehåller så bildas tydliga monolager av kristallerna. Orienteringen av dessa monolager tyder på att de mellan varandra i samma plan bildar vätebindningar. Jämfört med att de i ortogonal riktning mellan planen endast är hydrofoba och alltså inte vill bli närliggande med andra plan. Kombinationen av att ett flertal plan packas ovanpå varandra, att alla plan är hydrofoba samt att kristallerna är självordnande efter energimässig gynnsamhet leder till att vardera plan roteras något, vilket ger upphov till bouliganden, det vill säga den spiralformade strukturen, i Figur 4.



**Figur 4:** Bouligand struktur hos CNC. Från [14], © Jari Sundqvist, 2015.

Mellan planen i denna struktur kommer då endast London-krafter att hålla samman strukturen. Liknande som för grafit, ett material som inte är känt för sin flexibilitet eller hållbarhet då den utsätts för mekanisk stress. Detta är däremot fördelaktigt för de eventuella piezoelektriska effekterna då en mer linjär ordnad struktur bidrar till en större dipol moment förändring när materialet utsätts för deformation. Jämförelsevis så är en mer icke ordnad struktur fördelaktig för flexibilitet och förmåga att motstå deformation. Då denna struktur karakterisering mellan oordnat och ordnat påverkas av avdunstningsperioden av filmerna samt torrvikts procenten är detta ett område som bjuder in till vidare forskning. Det motverkande sambandet mellan hur ordnad strukturen är samt de effekter som efterfrågas leder till att i framtida studier kan ett potentiellt optimum undersökas.

För att öka böjbarheten och flexibiliteten hos filmerna så späds CNC-suspensionen till en torrhalt som är lägre än den kritiska koncentrationen som är den koncentration som är gränsen för när kristallerna är självordnande [15]. Då filmerna sedan lämnas för torkning i form av avdunstning i rumstemperatur så kommer torrhalten att öka och sedan bli högre än den kritiska koncentrationen. Detta bidrar då till att den totala ordningen i filmerna blir lägre än om torrhalten startar över den kritiska koncentrationen, vilket leder till en mer böjbar film. Detta bidrar till att koncentrationen av CNC i filmproduktionen kan påverka dess mekaniska egenskaper efter att filmerna är producerade.

## 2.3 Kemisk ytmodifiering

Hydroxyl- och sulfatgrupperna på ytan av CNC möjliggör kemiska modifieringar. Detta kan göras på många olika sätt, och syftet är ofta att öka kristalliternas kompatibilitet med opolära lösningsmedel och polymerer [16]. Flera typer av reaktionen kan användas för att modifiera ytan, och några exempel på kovalenta modifieringar är förestring, oxidering och amidering. Förutom modifieringar där passiva egenskaper införlivats i CNC finns flera exempel där CNC givits aktiva egenskaper. Song et al. fäste fluorescerande molekyler på ytan av CNC-partiklar för att detektera förekomsten av bland annat blyjoner genom förändring i fluorescens [17]. Denna interaktion med bly var reversibel och kan därmed ses som en aktiv egenskap hos CNC-partiklarna. Nielsen et al. kunde erhålla CNC-partiklar för pH-detektering, också genom förankring av fluorescerande molekyler på ytan [18]. Även CNC som reagerar på ljus har tillverkats [19].

Det är inte nödvändigt att de tillfogade molekylerna är kovalent bundna till CNC-partiklarna [16]. En möjlighet är att tillsätta katjoniska ämnen, exempelvis ammoniumsalt och aminer, som binder till den negativt laddade CNC-ytan via jonbindning. Denna process är enklare att genomföra och kräver ingen värmning eller extra reagens som ofta krävs för att skapa kovalenta bindningar. En nackdel kan vara att det finns en risk för att additiv som koordineras via jonisk interaktion kan läcka ut eller är pH-känsliga och förändras i starka elektrolyter och joniska lösningar.

## 2.4 Filmer av CNC

Processen när en suspension koncentreras och partiklarna bildar en film är en komplex process. Avdunstningshastighet, kemisk ytstruktur, och hur partiklarna rör sig i lösningen och börjar aggregera är några av faktorerna som påverkar egenskaperna hos den bildade filmen.

En cellulosa-film av CNC tillverkas genom avdunstning av en CNC-suspension i en petriskål. Både suspensionens tillstånd och yttre förhållanden vid torkningen påverkar processen där kristalliterna i suspensionen ordnar sig i förhållande till varandra. Detta påverkar i sin tur filmens slitstyrka och flexibilitet [20].

Sonikering, användandet av ultraljud-vågor för omrörning, används innan avdunstningen för att få isär aggregat och sprida ut kristalliterna i CNC-suspensionen. Detta minskar viskositeten av suspensionen över en längre period och förhindrar klumpbildning, vilket bidrar till bättre mekaniska egenskaper och klarare filmer. Sonikeringen begränsas till 5 minuter med flera faktorer i åtanke. Längre sonikering ger oönskade konsekvenser såsom deformation av kristalliterna och att formationen av gynnsamma strukturer förhindras [21].

Vid torkning kan filmen övergå till att vara snarlik den önskade bouligandstrukturen, det vill säga helixformade strukturen. Denna struktur förstärker materialets styrka och är därför väsentlig vid tillverkningen av slitstarka filmer. Ytterligare bidrar längre sonikering till hydrolys av sulfatgrupperna. Sulfatgrupperna är nödvändiga vid koordinering med additiv som bidrar till bättre materialegenskaper och därför även dessa viktiga vid filmtillverkningen.

Även längre torkningstid bidrar till en mer uniform formation av Bouligand-strukturen. Detta verkar vara en konsekvens av att taktoider, mikrodomäner av aggregerat CNC som bildas över en kritisk koncentration, lägger sig i mer fördelaktigt orientering och ansamlas i större domäner då vattnet avdunstar långsammare.

När en film av CNC bildas binder hydroxylgrupperna på CNC-kristalliterna till varandra med vätebindningar vilket ger upphov till en styv och skör film. För att få en mer flexibel och hållbar film används mjukgörare. Mjukgörare

binder till CNC-kristalliterna och minskar deras växelverkan med varandra. Detta ger kristalliterna mer rörelsefrihet i förhållande till varandra vilket leder till ökad flexibilitet i filmen [22]. Flera mjukgörare innehåller hydroxylgrupper och vätebinder med kristalliternas yta, exempelvis glycerol och sorbitol, men även aminer kan användas eftersom de bildar katjoner som jonbinder med kristalliternas sulfatgrupper.

## 2.5 Piezoelektrisk effekt

Piezoelektricitet är förmågan hos ett material att generera en elektrisk spänning när det utsätts för mekanisk deformation [8]. När ett piezoelektrisk material deformeras ändras formen på den kemiska strukturen på ett sätt som ger upphov till en polarisering i materialet. För att denna makroskopiska polarisering ska kunna ske måste den kemiska strukturen vara ordnad så att alla mikroskopiska dipolmoment som uppstår är orienterade åt samma håll. Cellulosa uppvisar viss piezoelektricitet, och egenskapen har till och med observerats i trä, men på grund av den höga graden av amorfa strukturer är piezoelektriciteten i trä mycket svag [23]. CNC-filmer har på grund av sin kristallinitet en mer ordnad struktur än trä och uppvisar starkare piezoelektricitet. Piezoelektriciteten i omodifierad cellulosa är dock mycket svag. Två tänkbara strategier för att öka piezoelektriciteten i filmer av CNC är att antingen öka kristalliniteten eller att göra kristalliterna mer polära. Förhoppningen är att detta kan åstadkommas med hjälp av kemiska modifieringar av CNC-ytan.

## 2.6 Deformation av material

Förhållandet mellan deformationen av ett material och applicerad mekanisk spänning beskrivs väl av elasticitetsmodulen  $E$  som är definierad enligt ekvation 1, där  $\sigma$  är den mekaniska spänningen och  $\epsilon$  är den resulterande töjningen.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1)$$

Deformationen av ett fast material sker i tre huvudsakliga steg [9]. Vid liten mekanisk spänning upp till en viss sträckgräns beter sig modulen linjärt och materialet deformeras elastiskt, det vill säga reversibelt. Detta är ett resultat av materialets beståndsdelar kan orientera sig i olika riktningar och därmed sträckas ut eller komprimeras inom ett visst intervall. Vidare resulterar ytterligare spänning i irreversibel, plastisk deformation där materialets enheter kollapsar varefter materialet deformeras. Slutligen bryts materialet fullständigt vid fortsatt deformation, även om den mekaniska spänningen inte ökar. Elasticitetsmodulen är inte linjär inom detta intervall och ett ökat motstånd i deformationens riktning uppstår.

Nanocellulosa är en anisotropisk partikel, vilket innebär att förhållandet mellan dess längd och höjd är stort. Därför bildar de riktade strukturer, oftast lager, inom materialet. Detta medför naturligtvis att de mekaniska egenskaper och därav elasticitetsmodulen för ett nanocellulosamaterial varierar beroende på riktningen av den tillförda spänningen [24].

## 2.7 Aerogeler av CNC

Den huvudsakliga utmaningen vid produktion av aerogeler är att bibehålla den porösa strukturen under tillverkningsprocessen [9]. Vid torkning av porösa material där lösningsmedlet evaporerar uppstår kapillära påfrestningar. Detta resulterar ofta i att porerna kan deformeras, kollapsa eller spricka. En annan mindre destruktiv metod är frystorkning. Gelen med nanocellulosa genomgår först en relativt långsam frysningsprocess för att stelna nanocellulosastrukturen. Det frysta lösningsmedlet sublimerar därefter genom frystorkning, vilket innebär att ingen större gränsyta mellan vätskefas och fryst gel bildas. Följdaktligen uppstår inga kraftiga kapillära påfrestningar som förstör porerna. Aerogelen produceras därmed sådant att storleken och fördelningen av de initiala gasbubblorna bibehålls när lösningsmedlet avlägsnas. Gasbubblor kan bildas antingen genom att bubbla luft igenom gelen, kraftig omrörning eller skakning, alternativt genom tillsats av skummedel som additiv.

Bibehållandet av små och uniformt fördelade gasbubblor i gelen innan frystorkning genomförs försvåras av bubblornas inneboende instabilitet, men är nödvändigt vid tillverkning av aerogeler. Flera mekanismer bidrar till detta och behöver förhindras eller hanteras sådant att effekten minskar. Instabiliteten uppstår dels för att gasbubblorna ansamlas och bildar större bubblor eller grupperar genom koalescens och flockulering. En annan mekanism är gräddbildning, där bubblorna ansamlas vid ytan av gelen och diffunderar till omgivningen. Slutligen kan skummets lameller förtunnas av dränering eller förångning och slutligen brista. Detta bidrar till ökad koalescens och därmed sämre uniformitet i gelen. Hastigheten vid vilken dessa mekanismer verkar kan variera beroende på gelens egenskaper, där partikelstorleken och ytarean har stor påverkan. Även en högre jonkoncentration minskar stabiliteten eftersom det bidrar till flockulering. Vid tillsats av additiv för ökad stabilitet föredras därför nonjoniska tensider.

Nanocellulosa är som tidigare nämnt en anisotropisk partikel, vilket innebär att förhållandet mellan dess längd och höjd är stort. Detta resulterar i ökad yta jämfört med sfäriska partiklar. Vidare bidrar denna form till bildandet av nätlänkande strukturer vilka omsluter bubblorna och försvårar koalescens och flockulering. Nanocellulosan i dispersionen bör därför stabilisera luftbubblorna väl, relativt andra geler. Ytterligare resulterar detta i riktningberoende mekaniska egenskaper. Vid frystorkning kan gelen antingen frysas homogent, det vill säga från alla riktningar samtidigt, eller från en riktning. Vid homogen frystorkning blir orienteringen av nanocellulosapartiklarna inom materialet slumpmässig, medan enkelriktad frysning ger kontrollerad orientering av partiklarna. Aerogelens enkelriktade motstånd mot deformation bör därför vara som störst vid kontrollerad frystorkning.

## 3 Metod

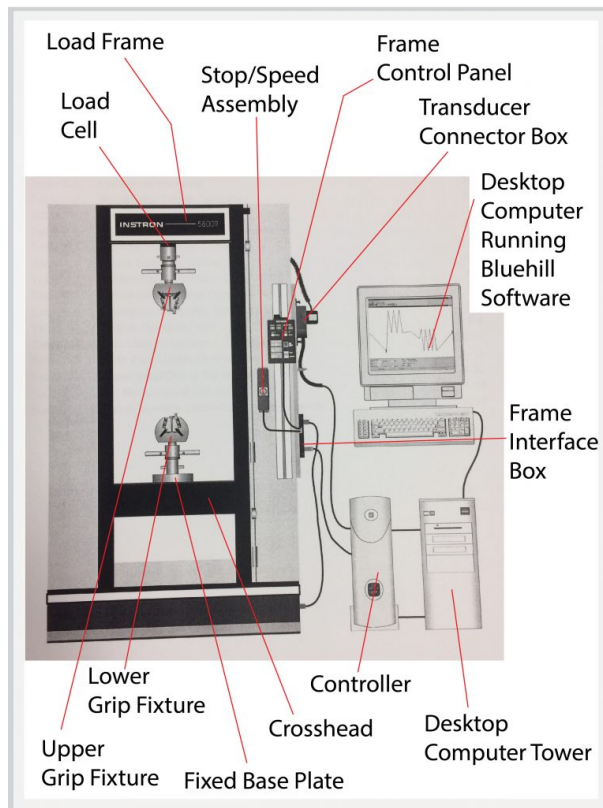
### 3.1 Undersökning av filmer och aerogel

Undersökning av filmerna krävs för att på ett systematiskt sätt utvärdera om projektets syfte och mål har blivit uppfyllt. Dessa mätningar och observationer delas upp på i två olika kategorier, dels mätningar för de mekaniska egenskaperna hos filmer och aerogeler samt de piezoelektriska utslagen.

### 3.1.1 Mekaniska egenskaper hos filmer

Den eftersökta mekaniska egenskapen hos filmerna är förmågan att konjugera ett upprepade antal gånger. En kvalitativ första bedömning för att bestämma om ytterligare mer kvantitativa metoder bör användas är ett 90°-test. Testet utförs genom att filmerna manuellt av laborant böjs över en bordskant som är 90°. Denna rörelse upprepas 20 gånger eller tills filmen splittras. Om 20 iterationer uppfylls anses detta test vara godkänt.

Om det föregående testet godkänns så används ytterligare en metod för mer kvantitativ utvärdering. Denna metod är ett dragtest med en "Mechanical Tester" från Instron. Uppställningen av denna apparatur visas i den schematiska skissen nedan i Figur 5.



**Figur 5:** Schematisk skiss av dragtestapparaturen. Från Avdelningen för Tillämpad Kemi, Chalmers Tekniska Högskola [25].

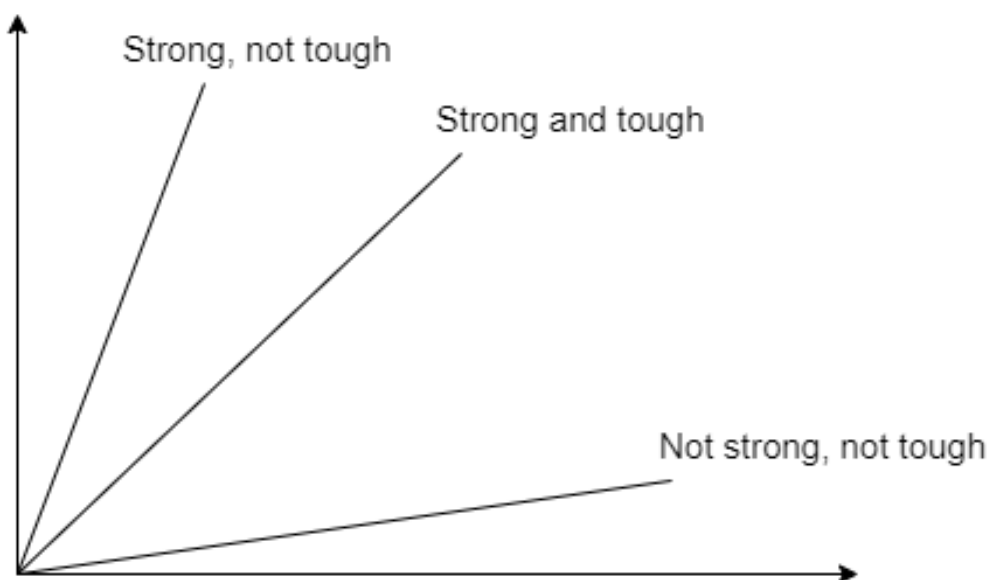
För att undersöka filmernas potential att motstå yttre mekanisk stress utfördes då dessa dragtest. Den eftersökta draghållfastheten av filmerna uppmättes genom att under testets gång mäta upp spänningen ( $\sigma$ ) som är den spänning som krävs för att provet ska nå en brytpunkt och gå isär. Samtidigt mäts även töjningen av provet eller dess deformation från dess ursprungliga form ( $\epsilon$ ). Spänningen ( $\sigma$ ) definieras som kraften som utsätts på provet ( $F$ ) dividerat på tvärsnittsarean av det ursprungliga provet ( $A$ ). Detta är sammanställt i ekvation 2 nedan.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Töjningen av provet noteras även med apparaturen som en relativ längdförändring av den längdförändring ( $l$ ) som provet utsätts för jämfört med den ursprungliga inmatade längden ( $L$ ) av provet enligt ekvation 3.

$$\varepsilon = \frac{l}{L} \quad (3)$$

Datan för dragtesterna sammanställs i grafer plottade utifrån spänning och töjning. Dessa sammanställs i kapitel 5.1.2 *Mekaniska egenskaper hos CNC-filmer*, tillsammans upphov till Youngs modul, ett mått på styvheten av ett material, vilket definieras enligt ekvation 1.



**Figur 6:** Schematisk bild av tre olika materials mekaniska egenskaper. Vertikal axel motsvarar applicerad spänning på respektive materialprov, och horisontell axel motsvarar deformation på desamma. Lutningen ger Youngs modul, där en brant lutning motsvarar starka och spröda material, en låg lutning motsvarar svaga och spröda material, och en balanserad lutning motsvarar starka och sega material. Från Avdelningen för Tillämpad Kemi vid Chalmers Tekniska Högskola [26].

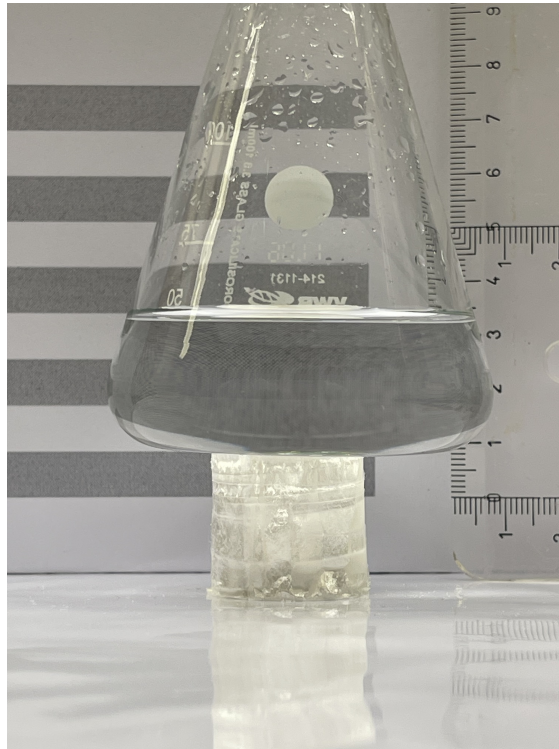
### 3.1.2 Mekaniska karaktärsdrag hos aerogeler

Kompression och deformation under tryck bedömdes vara relevanta mekaniska karaktärsdrag att studera för aerogeler, något som undersöktes genom att applicera en kraft om 1 newton fördelat på vart och ett av de cylindriska provernas toppareor (som var densamma för alla prover som testades på detta sätt). Med samma applicerad kraft och area blir också trycket på varje prov densamma, per definition, som angett i ekvation 4, där  $P$  är trycket som uppstår då arean  $A$  utsätts för kraften  $F$ . Tyngden kommer från den samlade vikten av en liten E-kolv och det vatten som fyller den, totalt 0,102 kilogram, för att med tyngdaccelerationen på  $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$  bli 1 newton enligt Newtons andra lag. Den formuleras i ekvation 5, där  $F$  är kraften, i detta fall tyngden från den vattenfyllda E-kolven,  $m$  är massan av denna, och  $a$  är tyngdaccelerationen.

$$P = \frac{F}{A} \quad (4)$$

$$F = m \cdot a \quad (5)$$

Linjal och streckad bakgrund användes som referens för att kvalitativt bedöma och jämföra kompression och deformation under samma kontrollerade förhållanden. Experimentupptäckningen illustreras i Figur 7.

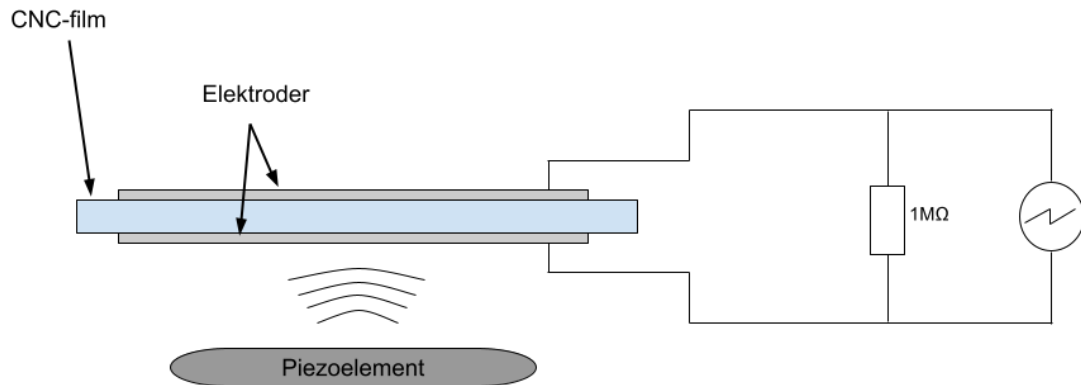


**Figur 7:** Experimentuppställning för bedömning av strukturella och mekaniska egenskaper under 1 newton axialtryck.

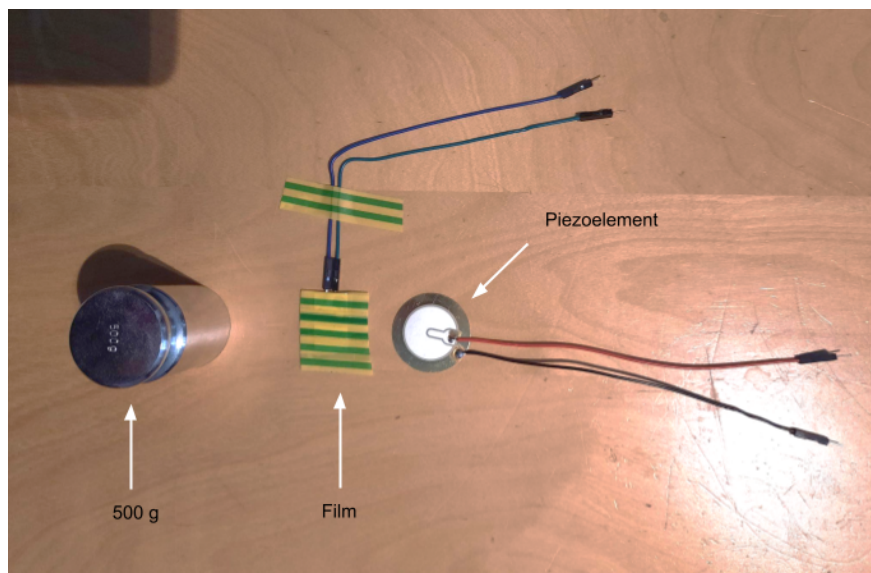
### 3.1.3 Piezoelektriska egenskaper hos filmer

För att detektera piezoelektricitet i filmerna gjordes en anpassning av en vedertagen metod för bestämning av piezoelektrisk koefficient i filmer [27]. Metoden som användes bygger på att två tunna elektroder av aluminiumfolie placeras på vardera sida om filmen. Ett piezoelement kläms fast mot filmen för att få den att vibrera med hög frekvens. Om filmen är piezoelektrisk ger deformationen från vibrationerna upphov till en variabel spänning med samma frekvens som piezoelementets vibration; denna spänning läses av i ett oscilloskop. Experimentuppställningen illustreras schematiskt i Figur 8. En resistor på 1 M $\Omega$  kopplades parallellt med oscilloskopets mätelektroder för att minska inverkan av elektromagnetiska störningar. En vikt på 500 gram användes för att hålla fast filmen mot piezoelementet. Filmbitarna klipptes till dimensionerna 2 x 1 centimeter och elektroderna klipptes till 1.5 x 0.5 centimeter. En frekvens på 3 kilohertz användes för piezoelementet. Vikt, film och piezoelement visas i Figur 9. En nackdel med denna mätmetod är att filmen och aluminiumfoliet får kondensatorliknande egenskaper. Vibrationerna ger upphov till ett variabelt avstånd

mellan anod och katod, och därmed variabel kapacitans, vilket resulterar i en mätbar frekvens även om filmen inte är piezoelektrisk. Därför kan endast en jämförande tolkning göras av resultaten.



**Figur 8:** Schematisk representation av experimentupställningen för piezoelektrisk utvärdering av filmer.



**Figur 9:** Tre av de delar som användes vid mätning av piezoelektricitet: Vikt, film och piezoelement.

## 4 Genomförande

### 4.1 Tidigare forskning

Eftersökning av publicerad litteratur om CNC och modifiering av dess egenskaper med additiv föregick det praktiska arbetet. Detta stod som grund för begränsningen av projektets omfattning för att säkerställa dess färdigställande inom given tidsram. Potentiellt piezoelektriska additiv som testats tidigare, möjliga mjukgörande additiv, tillverkningsprocess för CNC-baserade aerogeler, liksom lämpliga utvärderingsmetoder identifierades genom eftersökning av tidigare forskning på området, i databaser tillgängliga via Chalmers bibliotek och artiklar rekommenderade av projektgruppens handledare.

### 4.2 Kemikalieförteckning

2-etyl-1-hexylamin (98%)

3,3'-iminodipropionitril (90%)

Avjoniserat vatten

Azetidiniumsalt

DMSO (dimetylsulfoxid)

Etanol

Kolin (2-[hydroxyetyl]trietylammoniumklorid,  $\geq 98\%$ )

Mjölksyra (85%)

PVA (polyvinylalkohol)

PVDF (polyvinylidenfluorid)

SDS (natriumdodecylsulfat)

Svavelsyra (92-96%)

Tetrabutylammoniumvätesulfat (97%)

Trietanolamin (98%)

Vinsyra (natriumvätesalt, 98%)

### 4.3 Framställning av CNC via svavelsyrahydrolys

Den nanokristallina cellulosan tillverkades genom att hydrolysera mikrokristallin cellulosa (MCC) med hjälp av svavelsyra med en koncentration av 64 viktprocent. Processen som beskrivs nedan utgick från ett internt protokoll vilket är bifogat i appendix A *Protokoll för svavelsyrahydrolys*. Svavelsyran förbereddes från 350 milliliter av en 99 viktprocent svavelsyralösning, vilken späddes med 360 milliliter avjoniserat vatten. Svavelsyra deprotoneras starkt vid kontakt med vatten, vilket frigör mycket energi, och detta leder till en kraftig värmeutveckling om stora mängder syra tillsätts till vatten. Därför tillsattes svavelsyran droppvis till det avjoniserade vattnet med en separertratt. 700 milliliter av den färdiga 64 viktprocent svavelsyralösningen överfördes till en bägare och värmdes i värmebad till 45 grader celsius under omrörning på 120 rotationer per minut. Temperaturen kontrollerades med en termometer. Vidare tillfördes 40 gram Avicel® MCC till lösningen med en konstant omrörning på 175 rpm i 2 timmar. Slutligen överfördes den hydrolyserade lösningen till 7 liter avjoniserat vatten för att avbryta reaktionen. Lyckad hydrolys till nanopartiklar bekräftades av att suspensionen observerades få en blåskimrande färg vid tillsatts av vatten. Suspensionen centrifugerades vid 4300 rpm i 15 minuter och slammades upp i 2 liter avjoniserat vatten.

Dialysmembran klipptes till 50, 60 och 70 centimeter och blötlades i 15 minuter i avjoniserat vatten, varefter varje membran knöts i ena änden och fylldes med den färdiga suspensionen. Dialysvattnet byttes varje timme under den första dagen och två gånger per dag de nästkommande dagarna. Vid varje byte vändes kolvarna och konduktiviteten i vattnet kontrollerades med en konduktivitetmätare. När konduktiviteten slutligen sänkts till under 5 mikroSiemens bedömdes dialysen slutförd. Den framställda CNC-lösningen överfördes till tre behållare och en pipett användes för att droppa ner ca 1 gram av lösningen på en platta, varvid torrhalten uppmättes till 6 massprocent med en IR-våg inställd på 105 grader celcius.

### 4.4 Framställning av filmer

Även framställningen av CNC-filmerna följde ett internt protokoll vilket beskrivs i appendix B *Protokoll för framställning av CNC-filmer*. Den framställda CNC-suspensionen späddes med vatten till en torrhalt på 2 massprocent, och delades upp i portioner om 10 gram. Till var och en, referensprovet undantaget, tillsattes ett additiv. Proverna homogeniserades därefter med ultraljudssonikator med en amplitud av 40 procent i 5 minuter och hölldes ut i individuella petriskålar, vari vätskan långsamt tilläts avdunsta. Efter ett dygn hade torra filmer bildats som kunde tas ut ur petriskålarna.

Mängden additiv som tillsattes är ämnesberoende, då substansförhållandet mellan additiv och sulfatgrupperna på nanocellulosakristalliternas yta ska vara ekvimolärt. Koncentrationen i antalet mikromol sulfatgrupper per gram cellulosa var 250. Additiven mättes upp i vialer och späddes med etanol, avjoniserat vatten eller DMSO. Uppmätta mängder additiv, vilket lösningsmedel som användes, och additivens tänkta funktion visas i *Tabell 1*. PVA tillsattes i form av en vattenlösning med en koncentration av 10 massprocent, vilken iblandades så att en 50:50 blandning av PVA:CNC viktmissigt erhöles. Som kemikalieförteckningen visar hade nästan alla additiv en koncentration av  $\geq 90$  procent, vilket ansågs vara en så hög koncentration att det kunde antas att additiven var helt rena. Undantaget är mjölksyra, vars koncentration på 85 procent togs hänsyn till i beräkningarna.

**Tabell 1: Upmätta mängder additiv och dess tänkta funktion samt vilket lösningsmedel som använts.**

Additiv	Vikt (g)	Lösningsmedel	Tänkt funktion
Nitril <sup>a</sup>	0,017	Etanol	Mjukgörande
Trietanolamin	0,015	Etanol	Mjukgörande
PVA (10%)	3,9915	Avjoniserat vatten	Mjukgörande <sup>b</sup>
Vinsyra	0,014	Avjoniserat vatten	Piezoelektrisk
Mjölksyra	0,0059	Etanol	Piezoelektrisk
PVDF <sup>c</sup>	0,0372	DMSO	Piezoelektrisk
Az1 <sup>d</sup>	0,084	-	Piezoelektrisk
Az2	0,094	-	Piezoelektrisk

<sup>a</sup> 3,3'-iminodipropionitril

<sup>b</sup> Utöver dess potentiella mjukgörande egenskaper var det främsta syftet med PVA att undersöka hur en polymer påverkar filmen, så att kunskap om detta möjligtvis skulle kunna användas inför förberedningen av PVDF-provet.

<sup>c</sup> Genomsnittlig molekylvikt: 534,000.

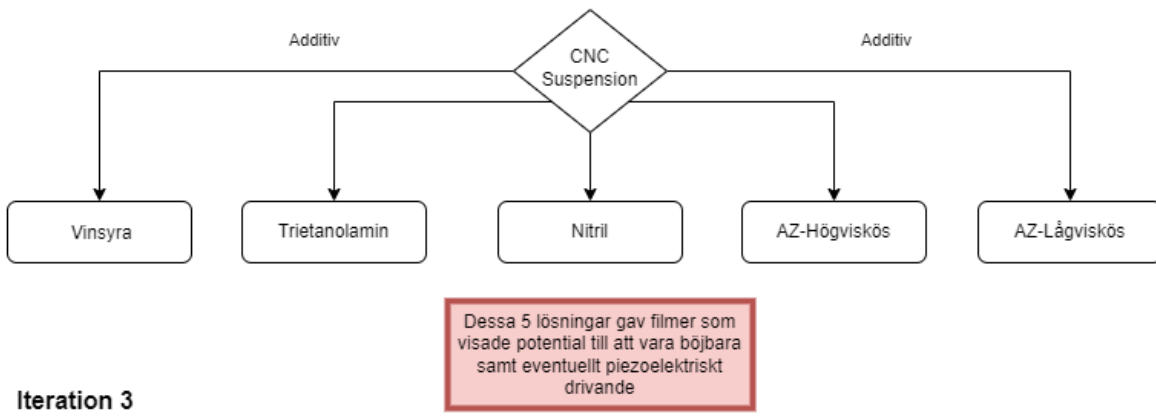
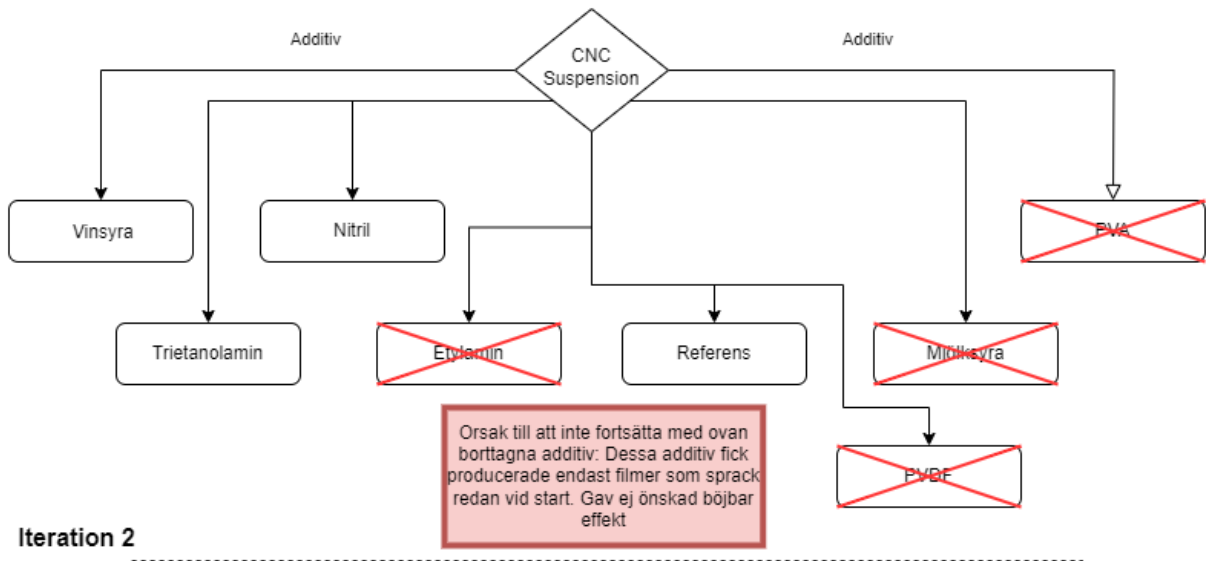
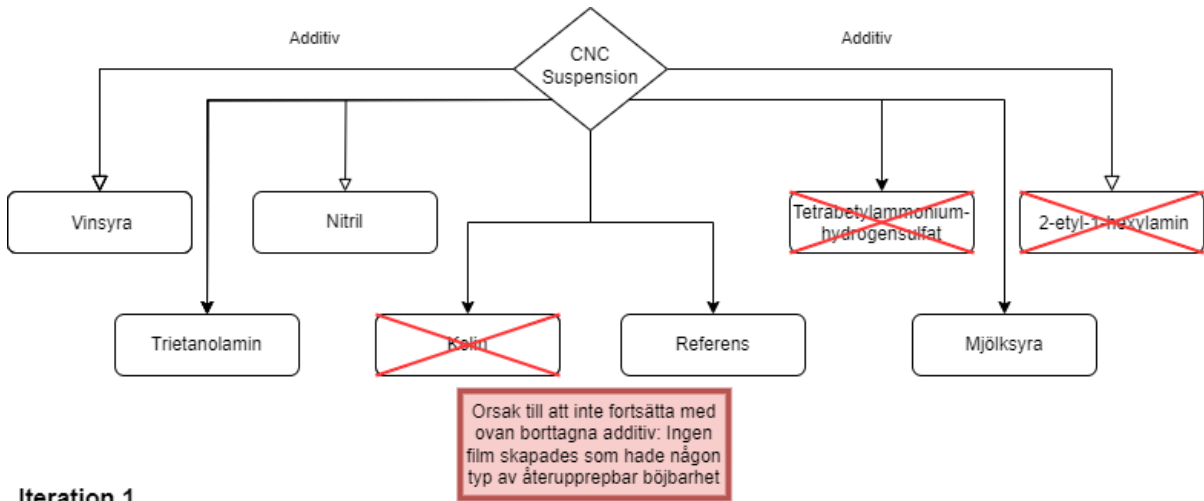
<sup>d</sup> Azetidiniumsalt.

PVDF och vinsyra valdes eftersom båda kemikalier har observerats uppvisa piezoelektricitet [28][29]. På grund av mjölksyrans strukturella likhet med vinsyra hypotetiserades det att även mjölksyra kunde uppvisa piezoelektricitet, varför det additivet också utvärderades. Även om det främsta syftet med att tillsätta PVA var att få kunskap om hur polymerer påverkar filmen tänktes det även kunna ha en mjukgörande eller åtminstone en förstärkande effekt genom att polymererna trasslar in sig i varandra och på så sätt håller ihop strukturen.

Då PVDF är helt olösligt i vatten användes frystorkad CNC. Den frystorkade CNC och PVDF löstes separat i DMSO. När båda lösningarna beretts blandades, de varpå mer DMSO tillsattes. Lösningen homogeniserades med ultraljudsonnikator och hölldes i en petriskål för att torka.

Även kovalent modifikation genomfördes där azetidiniumsalter (Az-salt) användes för att foga kemiska grupper till ytan. Det främsta syftet med att använda dessa salt var att ge filmerna piezoelektriska egenskaper, även om de till viss del kunde ha en mjukgörande effekt också. Två olika Az-salt undersöktes. Dessa betecknades Az1 och Az2 och fogades till ytan via elektrofil attack. Två CNC-lösningar bereddades, och Az-salten tillsattes till lösningarna. Lösningarna hölldes i rundkolvar och värmdes i två timmar under omrörning.

Fler additiv än de som visas i Tabell 1 utvärderades, men på grund av beräkningsfel tillsattes för mycket av dessa, vilket ledde till ogodtagbara resultat. Dessa additiv var kolin, tetrabutylammoniumvätesulfat, och 2-etyl-1-hexylamin, och var tänkta att ha en mjukgörande effekt. På grund av projektgruppens tidsplanering prioriterades dessa additiv bort, till fördel för vidare arbete med de andra additiven. Den iterativa tillverkningsprocessen av filmerna visas schematiskt i Figur 10.



**Figur 10:** Flödesschema som beskriver itterationsprocessen för val av additiv i hänsyn av böjbarhet samt potentiell piezoelektrisk effekt

## 4.5 Framställning av aerogel

Aerogeler tillverkades enligt givet internprotokoll, som bifogas i appendix C *Protokoll för framställning av aerogeler*. Detta gjordes i två omgångar, en första mindre serie om tre prover för att testa metoden och säkerställa att aerogel kunde framställas, samt utvärdera två möjliga additiv: SDS och PVA. Den andra omgången framställdes aerogeler i en större serie om 8 prover enligt en försöksplanering, som inkluderade undersökning av olika torrhalt, olika mängd PVA, och olika nedfrysningmetoder, en riktad frysning och en homogenfrysning.

Den första omgången aerogel tillverkades av CNC-suspension med en torrhalt på 2 massprocent och delades upp i portioner om 10 gram. Tre prover förbereddes: ett referensprov, ett prov med SDS (0,0298 gram) och ett prov med PVA (1,0573 gram). Proven homogeniserades av ultraljudsonikator (med en amplitud på 40 procent) och frystes vid -80 grader celsius. Efter nedfrysning vakuumfrostorkades proverna. Preliminära kvalitativa undersökningar av de tre aerogelproverna gjordes. Aerogelen med SDS uppvisade sämre resultat än referensen, så denna tillsats kunde därmed uteslutas, och den påföljande kvantitativa experimentuppsättningen utgick från PVA som additiv.

I den andra omgången tillverkades två uppsättningar av aerogeler av CNC-suspensioner med två olika torrhalter, 1,94 och 3,59 procent. För båda uppsättningar gjordes ett antal prover; referensprover, prover med relativt hög respektive låg koncentration av PVA, och prover med två olika frysmetoder tillverkades. Mer detaljerad information ses i Tabell 2.

Tabell 2: Försöksplanering för aerogel.

Provnnummering	Torrvikthalt CNC (wt%)	Koncentration PVA (wt%)	Frysmetod
1	1,78 (låg <sup>a</sup> )	-	Frys <sup>a</sup>
2	3,59 ("hög")	-	Frys
3	1,94	0,9 (låg <sup>a</sup> )	Frys
4	1,94	1,96 ("hög")	Frys
5	1,78 (låg <sup>a</sup> )	-	Kolsyreis (ac) <sup>b</sup>
6	3,59 ("hög")	-	Kolsyreis (ac)
7	1,94	0,9 (låg <sup>a</sup> )	Kolsyreis (ac)
8	1,94	1,96 ("hög")	Kolsyreis (ac)

<sup>a</sup>Djupfrys minst ett dygn i -80 grader celsius.

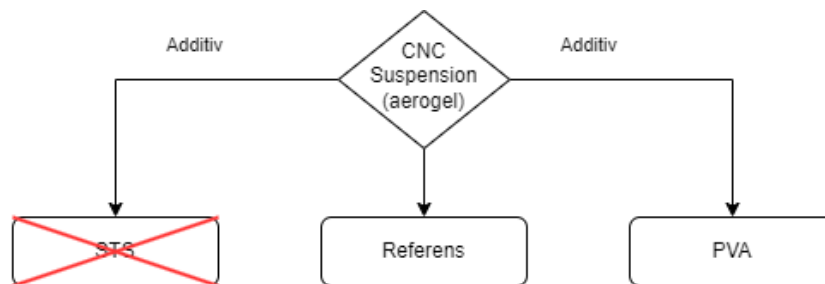
<sup>b</sup>Riktad frysning genom nedsänkning av prov i aceton- och kolsyreisbad, ca 45 min och -78 grader celsius (teoretisk temperatur).

Vid frysning av proverna som använde aceton- och kolsyreisbad användes följande metod: aceton hälldes upp i en isolerad kyltålig skål och kolsyreis tillsattes. Kolsyreis tillsattes tills det slutade bubbla i acetonet, varpå bägarna med CNC-suspensionerna sänktes ner i acetonet tills botten var i kontakt med vätskan. När CNC-suspensionen hade börjat frysa i botten av bägaren, sänktes bägaren ca 0,5 centimeter ner i acetonet. Bägaren fortsatte sänkas på liknande sätt tills hela suspensionen var frusen. Under hela processen tillsattes mer kolsyreis för att bibehålla temperaturen. Figur 11 visar CNC-behållarna sänkas ner i kolsyreisbadet.



**Figur 11:** Frysning av CNC-suspensionen med aceton- och kolsyreisbad

Aerogelernas tillverkningsprocess visas i form av flödesschemat i Figur 12.



Iteration 1

---

**Figur 12:** Flödesschema som beskriver iterationsprocessen för val av additiv för aerogeler

## 4.6 Undersökning av materialegenskaper

Filmernas mekaniska egenskaper undersöktes enligt processen som beskrivs i kapitel 3.1.1 *Mekaniska egenskaper hos filmer*. Alltså, en preliminär kvalitativ screening som begränsade antalet studerade kemiska additiv, följt av kvantitativa dragtester för beräkning av Youngs modul och andra relevanta mekaniska egenskaper.

Filmernas piezoelektriska egenskaper undersöktes enligt processen som beskrivs i kapitel 3.1.3 *Piezoelektriska egenskaper hos filmer*. Det vill säga, genom att med oscilloskop mäta eventuell elektrisk spänning genererad över en films två ytor under mekanisk stimulering med vibrerande piezoelement.

Aerogelerna mekaniska karaktärsdrag undersöktes enligt processen som beskrivs i kapitel 3.1.1 *Mekaniska karaktärsdrag hos aerogeler*. Alltså, genom att utsätta alla prover för samma tryck och observera och tabellera eventuell kompression och deformation.

## 5 Resultat

### 5.1 Filmer

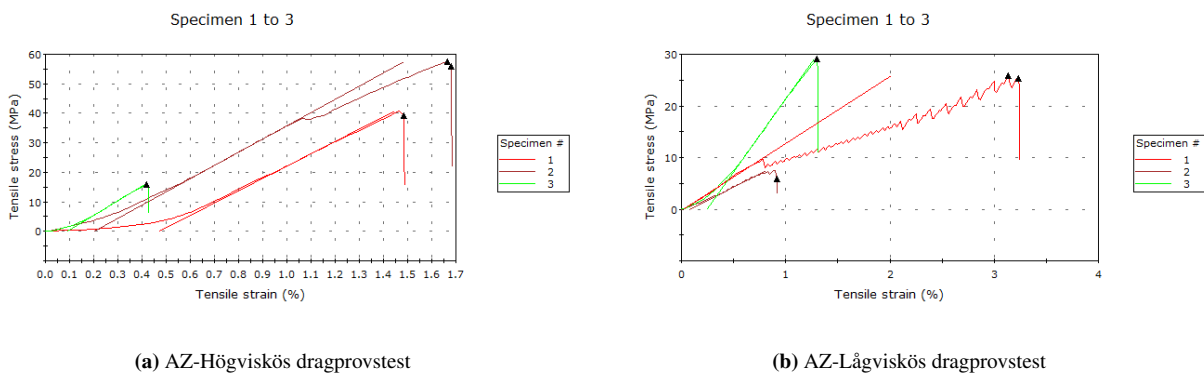
#### 5.1.1 Kvalitativ utvärdering

Preliminära kvalitativa undersökningar av filmernas flexibilitet och slitstyrka utfördes manuellt. Samtliga filmer uppvisade mer böjbarhet och mindre sprödhet än referensen, särskilt filmen innehållande trietanolamin. Vid kvalitativ bedömning var filmerna med trietanolamin klart mer flexibla och tåliga än de andra.

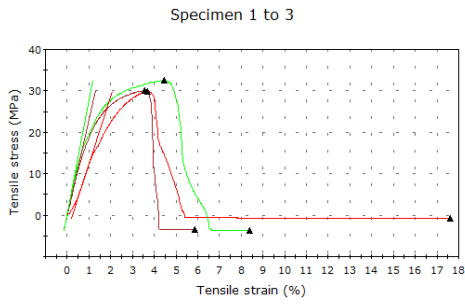
#### 5.1.2 Mekaniska egenskaper hos CNC-filmer

Figur 13, 14 och 15 visar de mekaniska egenskaperna som de producerade filmerna påvisade vid dragtest. Detta genomfördes med tre filmexemplar för vardera additiv, för att säkerställa resultatets trovärdighet. De högviskösa CNC-filmerna och filmerna med nitril som additiv påvisade störst draghållfasthet, uppåt 60 megapascal. Den förstnämnda tålde även störst töjning innan brytning, upp mot 1,7 procent jämfört mot nitrilfilmernas 1,1 procent. Vidare hade de lågviskösa filmerna och de med trietanolamin som tillsats näst högst styrka, uppåt 30 megapascal. Den sistnämnda påvisade regelbundet större töjbarhet, från 3,8 upp mot som högst 4,6 procent. Jämförelsevis hade de lågviskösa filmerna mellan 1-3 procents töjning. Båda gav alltså större töjbarhet jämfört mot de starkare filmerna. Slutligen gav vinsyra minst förbättring i styrka, där filmerna höll upp till ungefär 10 megapascal. Däremot tålde de högst töjning, mellan 3 till 6 procent.

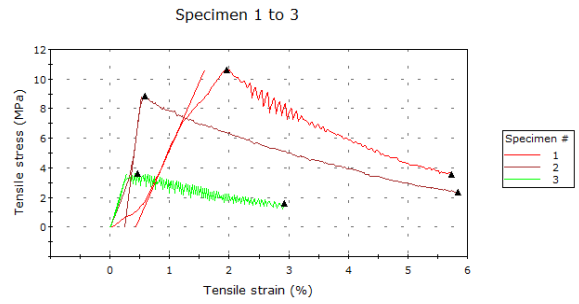
Vardera prov förberedes med triplikat, alltså att det gjordes tre mätningar för vardera prov, detta för att säkerställa prov data i närvaro av akuta avvikelser. Till exempel som specimen 3 i Figur 13a. Den svarta triangeln (▲) indikerar det tillfälle i testet där provet brast, då den maximala stressen påverkade provet.



**Figur 13:** Sammanställning av data från dragprovstest som genomfördes på Högviskösa och Lågviskösa Az-filmer

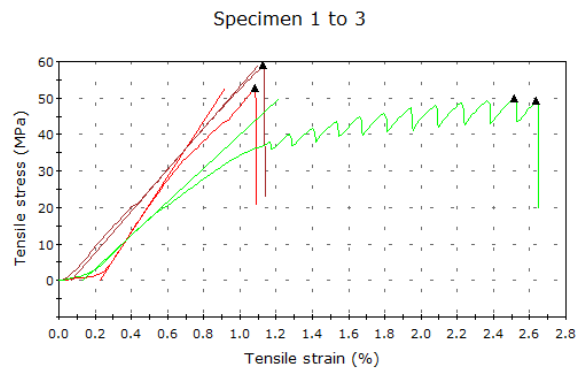


(a) Trietanolamin dragprovstest



(b) Vinsyra dragprovstest

**Figur 14:** Sammanställning av data från dragprovstest som genomfördes på Trietanolamin och Vinsyra-filmer



**Figur 15:** Sammanställning av data från dragprovstest som genomfördes på Nitril-filmerna

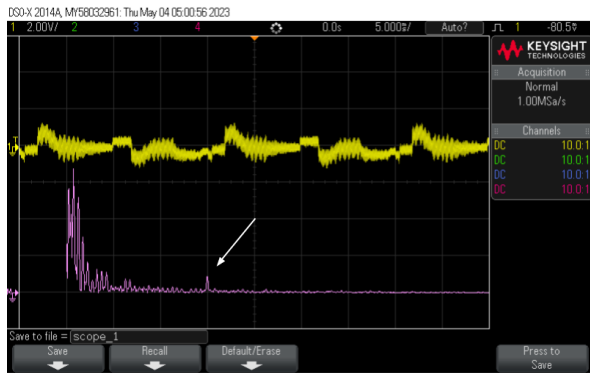
Mer specifika detaljer av resultaten för dragtesten ses i Tabell 3.

**Tabell 3: Resultat av dragtest för CNC filmer.**

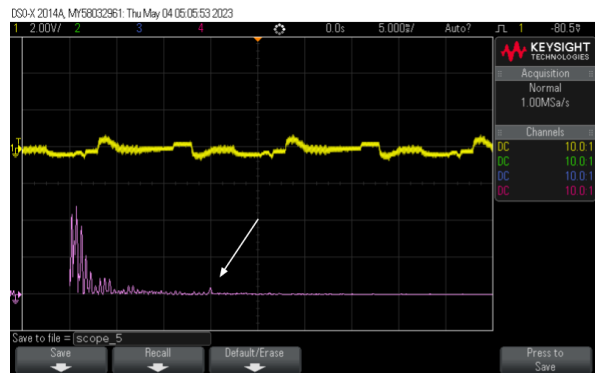
Additiv	Tjocklek [mm]	Maximal spänning [MPa]	Töjning vid brott[%]	E-modul[MPa]
Högviskös 1	0,019	39,14356	1,48479	4189,50688
Högviskös 2	0,017	55,93953	1,67994	4492,40442
Högviskös 3	0,017	15,91031	0,41795	5008,61342
Lågviskös 1	0,015	25,35921	3,23304	1300,72567
Lågviskös 2	0,015	5,83424	0,91722	1025,44533
Lågviskös 3	0,013	29,11996	1,30265	2842,01956
Trietanol 1	0,04	29,91123	3,68514	1617,46563
Trietanol 2	0,026	29,98817	3,55179	2313,89372
Trietanol 3	0,032	32,49920	4,48527	2781,06335
Vinsyra 1	0,019	3,54871	5,73100	925,40139
Vinsyra 2	0,024	2,33755	5,85134	3208,99142
Vinsyra 3	0,013	1,58603	2,93055	1356,08292
Nitril 1	0,017	52,63911	1,08147	7604,38948
Nitril 2	0,033	58,94547	1,12864	5709,20297
Nitril 3	0,025	49,29123	2,63782	4620,55983

### 5.1.3 Piezoelektriska mätningar

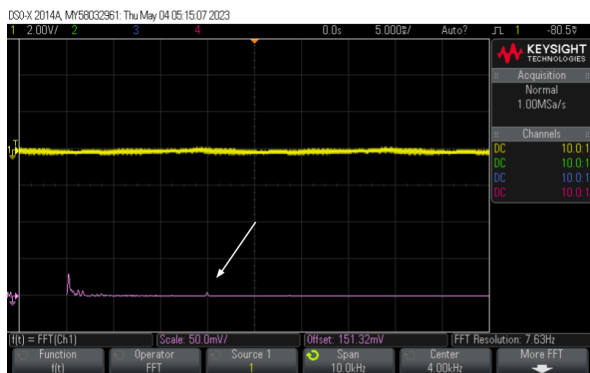
I Figur 16 visas resultaten för de piezoelektriska mätningarna. Den rosa linjen beskriver resultatet av en *Fast Fourier transform*. Den visar frekvensinnehållet i den signal som mäts. Topparna längst till vänster i denna linje uppstår på grund av elektromagnetiska störningar från omgivningen. De markerade topparna motsvarar piezoelementets vibration på 3 kilohertz. Höjden på dessa toppar är tänkt att motsvara graden av piezoelektricitet. De två filmer som gav starkast signal var de med azetidiniumsalt, varav en gav betydligt starkare signal än den andra. En liten skillnad i viskositet noterades mellan salterna där den hövviskösa suspensionen bidrog till en starkare signal. Svagast signal uppvisades av filmen med vinsyra, se Figur 16c. Intressant att notera är att denna film verkar släcka ut brus väldigt effektivt. Dessa resultat är dock opålitliga eftersom de inte är kvantitativa och på grund av svårigheten att uppskatta mätfel. Resultatens pålitlighet begränsas också av att bara en mätserie genomfördes.



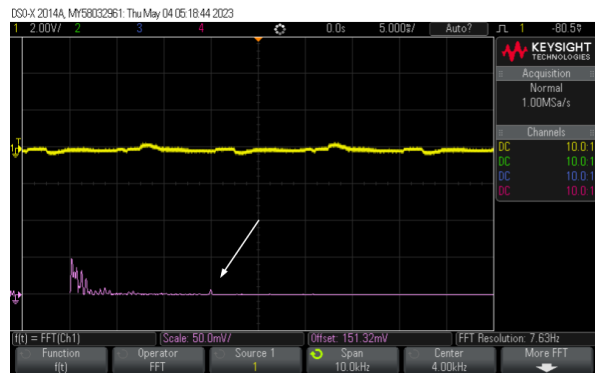
(a) Az1



(b) NitriI



(c) Vinsyra



(d) Trietanolamin



(e) Az2

**Figur 16:** Mätresultat från oscilloskop. Den rosa linjen visar frekvensinnehållet, där piezoelementets frekvens på 3 kilohertz är markerad.

## 5.2 Aerogeler

### 5.2.1 Kvalitativ screening

I och med den preliminära kvalitativa utvärderingen av aerogeler, som beskrivs i kapitel 4.5 *Framställning av aerogel*, visade sig provet med tillsatt PVA besitta mer fördelaktiga mekaniska karaktärsdrag än provet med tillsatt SDS: nämligen ökad kompressiv förmåga och minskad sprödhet relativt referensen, i motsats till det med SDS, som både

var mer sprött och inkompressibelt än referensen. Ingen tydlig skillnad i färg och ytstruktur observerades dock. De prover som visade tydligt kompressionsförmåga, det med PVA, liksom referensen utan tillsatts, hade båda återfjädrande egenskaper, det vill säga liten permanent deformation.

## 5.2.2 Färg och ytstruktur

Vid visuell inspektion av proverna konstaterades att deras färg och form påverkats tydligt av tillsatts av PVA, liksom av val av frysmetod, men att koncentrationen CNC, respektive PVA, har haft minimal betydelse för desamma.

Aerogelerna som tillsatts PVA, betecknade 3 och 4, illustrerade i Figur 17b, liksom 7 och 8, illustrerade i Figur 18b, blev mörkare än sina motsvarigheter utan PVA, betecknade 1 och 2 (Figur 17a), respektive 3 och 4 (Figur 17b). De prover som endast skiljer sig åt i koncentration av CNC, 1 och 2 visade i Figur 17a, och 5 och 6 i Figur 18a, inom respektive nedfrysningmetod, frys respektive kolsyreisbad, har samma färg och ytstruktur. Detsamma gällde för de prover som endast skiljer sig åt i koncentration av PVA, 3 och 4 visade i Figur 17b, och 7 och 8 i Figur 18b, inom respektive nedfrysningmetod (frys respektive kolsyreisbad). Även färg påverkades, där proverna som tillsatts PVA och frysts i frys fick en mörkgrå färg, mot de vita som inte fått PVA och frysts i frys. Och där proverna som tillsatts PVA och frysts i kolsyreisbad fick en ljusgrå färg som i vissa vinklar skimrar ljust rosa, eller korall, mot de silvervita som inte fått PVA och frysts i kolsyreisbad.

Proverna som frysts i frys, som visas i Figur 17, har en gemensam ytstruktur som är relativt homogen, med små regioner av lokalt riktade fibrer. De skiljer sig dock från ytstrukturen hos proverna som frysts i kolsyreisbad, vilka visas i Figur 18 och har en gemensam ytstruktur som karaktäriseras av tydliga horisontella skikt, och en global vertikal fiberriktning, liksom en mer reflektiv och skimmrande yta.



(a) Aerogel 1 och 2, till vänster respektive till höger.



(b) Aerogel 3 och 4, till vänster respektive till höger.

**Figur 17:** Aerogeler 1 och 2 (a), och 3 och 4 (b), som enligt försökplaneringen i Tabell 2 framställdes via frysning i frys (-80 grader celsius).



(a) Aerogel 5 och 6, till vänster respektive till höger.



(b) Aerogel 7 och 8, till vänster respektive till höger.

**Figur 18:** Aerogeler 5 och 6 (a), och 7 och 8 (b), som enligt försökplaneringen i Tabell 2 framställdes via frysning i kolsyreisbad (-78 grader celsius).

### 5.2.3 Mekaniska karaktärsdrag

Varje prov av aerogel utsättes för samma mekaniska påfrestning under en bestämd tid. En E-kolv fylld med vatten placerades ovanpå aerogelerna för att undersöka deras hållfastighet och förmåga att utsättas för deformation och kompression. Genom att väga upp behållaren samt vatten till exakt 102,02 gram gav detta ett vertikalt tryck på aerogelerna med 1 newton. Denna kontroll vikt lades då på aerogelerna och fick befinna sig i detta läge under 5 sekunder. En sammanställning av vardera prov och dess uppfattade deformation och kompression visas tabulerat nedan.

**Tabell 4: Resultat av kompressionstest för aerogeler**

Provnummer	Deformation <sup>a</sup>	Kompression <sup>b</sup>	Struktur efter test
1	Liten	Ingen	Minimal deformation
2	Ingen	Ingen	Opåverkad
3	Tydlig	Tydlig	Deformation kvarstår
4	Tydlig	Tydlig	Grov deformation kvarstår
5	Liten	Ingen	Dragspelseffekt <sup>c</sup>
6	Ingen	Ingen	Opåverkad
7	Liten	Måttlig	Dragspelseffekt
8	Ingen	Ingen	Opåverkad

<sup>a</sup> Förändring av provets struktur i negativ tolkning

<sup>b</sup> Förändring av provets höjd i vertikal riktning, negativ förändring

<sup>c</sup> Konkav deformation mellan skikt.

## 6 Diskussion

### 6.1 Filmer

#### 6.1.1 Mekaniska egenskaper hos filmer

Av datan som tabellerats i Tabell 3 var huvudsakligen kolumnerna *E-modul* och *Töjning vid brott* av intresse.

Youngs modul beskriver lutningen på graferna i kapitel 5.1.2 och jämfört med Figur 6 ser vi att ett högre värde på ( $E$ ) beskriver ett material som är starkt men inte segt. Eftersom att filmerna vi är ute efter ska ha goda egenskaper att böjas under extern stress så vill vi ha filmer som sega och starka. Som sett i Tabell 3 är nitril det additiv som visar högst stryka men minst förändring i längd. Provet klarar mycket stress men får ingen deformation i struktur och längd innan det brister. Detta är inte ett material som lämpar sig att användas då funktionen som söks är att böjas ett återupprepade par gånger.

Det additiv som lämpades bäst utifrån dessa kriterier var trietanolamin. Denna tillsatts gav ett relativt högt värde på Youngs modul men bibehöll samtidigt en hög töjningsprocent. Materialet har då förmågan att böjas och töjas under extern påfrestning utan att få bibehållen deformation. Detta överensstämde även med den kvalitativa bedömning av proverna som gjordes av laboranterna innan respektive dragprovstest. När det används i produktionen av filmer kan trietanolamin förbättra flexibiliteten hos filmen genom att fungera som en mjukgörare. En mjukgörare är en substans som tillsätts till en polymer för att öka dess flexibilitet och minska dess sprödhet. Detta uppnås genom att minska de intermolekylära krafterna mellan polymerkedjorna, vilket i sin tur minskar glasövergångstemperaturen ( $T_g$ ) hos polymeren.

I fallet med trietanolamin har det en hydroxylgrupp ( $-OH$ ) på var och en av dess tre etyl-enheter, vilken kan interagera med polymerkedjorna genom vätebindning. Denna interaktion minskar ( $T_g$ ) hos polymeren, vilket gör den mer flexibel och mindre benägen att spricka eller brytas.

I framtida studier kring dessa egenskaper rekommenderas ett så kallat 4-point mechanical flex test. Denna utvärdering av Youngs modul hade troligen lämpat sig mer i undersökning kring dessa filmers mekaniska egenskaper. Testet hade mer efterliknat den verkliga påfrestning och böjning som skulle ge upphov till eventuella piezoelektriska effekter. Projektgruppen hade inte möjlighet till denna typ av utrustning och mätanordning men rekommenderas för framtida studier.

#### 6.1.2 Piezoelektricitet

Angående piezoelektriciteten ses en svag antydning till att kovalent modifiering med azetidiniumsalt ger ökad piezoelektricitet, men en kvalificerad mätmetod för piezoelektricitet behövs om resultaten ska vara pålitliga. Viskositeten hos ett material kan indirekt påverka dess piezoelektriska egenskaper. Till exempel kan viskositeten hos polymerbaserade piezoelektriska material påverka mikrostrukturen och inriktningen hos polymerkedjorna, vilket i sin tur kan påverka den piezoelektriska egenskaper hos materialet. I fallet med azetidiniumsalter är den piezoelektriska effekten huvudsakligen bestämd av anordningen av molekylerna inom kristallatstrukturerna hos materialet. Inriktningen av molekylerna och orienteringen hos kristallatstrukturerna som svar på mekanisk stress är de viktigaste faktorerna som bestämmer

storleken på den piezoelektriska effekten. Dessutom kan det i framtida studier vara fördelaktigt att ägna mer fokus åt hur CNC-partiklarna är orienterade i filmen. Wang et al. lyckades skapa CNC-filmer med relativt stark piezoelektricitet genom att under filmens avdunstning tvinga kristalliterna till en vertikal orientering i ett elektriskt fält [23]. Med detta kunde man åstadkomma betydligt starkare piezoelektricitet än i en film tillverkad på vanligt sätt. Resonemanget bakom detta förfarande var att CNC-partiklarna har en naturlig polaritet som är störst i partiklarnas längdriktning. Med vertikalt riktade partiklar blev filmens polaritet ortogonal mot filmen, vilket är önskvärt i en piezoelektrisk film. Dessutom undvek man bouligandstrukturen, vilken ställer till det för piezoelektriciteten genom att polariteten hos kristalliterna riktas åt olika håll. Man undvek också bildningen av olika domäner som sker under filmbildningen, där kontinuiteten i kristalliternas ordnade struktur bryts mellan domäner. Mot bakgrund av allt detta är det troligtvis bättre att i första hand fokusera på kristalliternas orientering under filmbildningen, och att i andra hand titta på hur kemiska modifieringar kan användas för att öka kristalliternas polaritet eller deras ordning i filmen.

### 6.1.3 Hydrofil-hydrofobkompositformskiftande strukturer

Under utvärderingen av de mekaniska egenskaperna hos CNC filmerna noterades även en annan typ av mekanisk egenskap. Genom ingen noterbar extern påverkan av filmerna böjde sig filmerna i kontakt med hud. Denna böjning var en konkav böjning ifrån kontaktpunkten med huden, illustrerat i Figur 19, och varade endast vid bibehållen hudkontakt. En möjlig förklaring till detta är att den externa förändringen av tillsatsen av vatten (svett) på huden bidrar till en förändring i strukturen hos filmerna.

*Hydrofil-hydrofobkompositformskiftande strukturer* kallas de material som kan ändra form som svar på förändringar i deras miljö, specifikt förändringar i mängden vatten som är närvarande [30]. Termen *hydrofil* syftar på ett ämne som attraherar vatten, medan *hydrofob* syftar på ett ämne som avvisar vatten. I dessa kompositstrukturer finns det två skikt, vilket korresponderar till de skikt som cellulosan naturligt strukturerar sig i. Dessa skikt är både hydrofila och hydrofoba och upprepar sig i filmerna. När kompositen exponeras för vatten absorberar det hydrofila lagret vattnet och expanderar, medan det hydrofoba lagret förblir oförändrat. Detta orsakar att materialet böjer eller krullar sig, beroende på den specifika utformningen av kompositen.

Dessa formförändrande strukturer har en rad potentiella tillämpningar, från biomedicinska apparater till mikrofluidsystem. Till exempel kan de användas i läkemedelsleveranssystem som släpper ut medicin som svar på förändringar i fuktnivåerna, eller i mikrorobotar som ändrar form som svar på förändringar i deras omgivning. Detta motiverar vidare studier på detta oväntade fenomen.



**Figur 19:** Rektangulär film CNC-film som tydligt krökts vid, under och endast under kontakt med hud. Konkav krökning relativt kontaktpunkten med fingret. Filmen återgår till ursprungsform när hudkontakten avbryts.

## 6.2 Aerogeler

En möjlig förklaring till skillnaderna i färg inom respektive frysmetod, det vill säga prov 1 och 2, jämfört med 3 och 4, liksom prov 5 och 6, jämfört med 7 och 8, skulle kunna vara att hydroxylgrupperna på CNC-kristalliterna koordinerar till hydroxylgrupperna på de betydligt längre polymererna av polyvinylalkohol (PVA) via vätebindning, och på det sättet ger ordning till matrisen av kristalliter i och med sterisk hindring av polymererna. Kristalliterna bör alltså lägga sig parallellt med PVA-polymererna och dessutom på relativt jämna avstånd från varandra, det vill säga i en mikroskopiska gitterliknande formationer som kan påverka ljusbrytningen. Detta till skillnad från proverna utan PVA, där kristalliterna istället interagerar direkt med varandra och på grund av den mindre och likställda storleken snarare lägger sig oordnat, på ojämna avstånd från varandra, och utan något mönster i orientering relativt varandra. Ytterligare en dimension i detta resonemang kan förklaras av frysmetoderna, där proverna som frysts genom långsam nedsänkning i kolsyrebad får en makroskopisk riktning i hur den kristalliserar sig, eftersom värmeöverföringen via de cylindriska provernas mantelareor är minimal relativt den via bottenarean, när endast botten av vätskefasen tillåts vara nedsänkt i kylmediet (acetonbadet med kolsyreis). Detta till skillnad från proverna som frysts i frys, vari kylmediet (luften) omger hela provet och ingen särskild riktning uppstår på makroskopisk nivå. Det kan vara rimligt att anta att denna riktningen förstärker gittereffekten från PVA-polymererna, vilket ger prov 7 och 8 dess unika ljusrosa, korallliknande färg i vissa vinklar, i kontrast till de andra som endast varierar i en vit-grå färgskala. Sammanfattningsvis, prov 1 och 2 är både mikroskopiskt oordnade och makroskopiskt oriktade, prov 3 och 4 är mikroskopiskt ordnade men makroskopiskt oriktade, prov 5 och 6 är mikroskopiskt oordnade men makroskopiskt riktade, och prov 7 och 8 är både mikroskopiskt ordnade och makroskopiskt riktade. PVA ger ordning, och kolsyrebadet ger riktning, där ordning syftar på hur CNC-

kristalliterna orienterar sig relativt varandra i mikroskopiska regioner, och riktning syftar på aerogelens fiberliknande makrostruktur. Skillnaden mellan termerna är således främst en fråga om skala.

I analysen kring aerogelernar behövs de två skillnader i hur proverna framställdes tas i akta. Första skillnaden var att proverna frös och kylades antingen genom att ställas i en frys eller nedsänkning i ett kylbad innehållande kolsyreis. Prov 1-4 kylades i frys medan prov 5-6 kylades i kylbad. I Tabell 4 ser vi att proverna 1-4 som kylades i frys uppgav större grad av deformation, kompression och kvarvarande effekter. Detta beror på hur kristallerna har ordnat sig under frysprocessen. Under denna metod tillkommer kylningen från alla håll mot kristallerna och därav ger det inte någon tydlig enhetlig ordning när de frys. Denna oordning av kristallerna i olika riktningar i gelen bidrar till att den vertikala kraft som gelen utsätts för har större påverkan. Jämförelsevis så har prov 5-8 sänkts ner från botten upp i kylbad och därav tillkommer kylningen endast från en riktning. Detta leder till att kristallerna kommer ordna sig i samma riktning, nerifrån och upp. När den vertikala kraften tillsätts är alla kristallerna riktad i dess riktning och materialet har mycket högre förmåga att motstå deformation. Detta visade sig som tydligast i det som beskrivs som dragspelseffekt där varje individuellt lager har möjlighet att komprimeras jämfört med hela strukturen. Detta ökade förmågan för gelerna att återfå sin ursprungliga form.

Den andra aspekten som undersöktes var hur tillsatsen av PVA som additiv påverkade gelernas förmåga att komprimeras och sedan återgå till sin ursprungliga höjd och form. Prov 3-4 och 7-8 hade alla detta additiv tillsatta till lösningssuspensionen innan frysning. Då endast tillsatsen av PVA bidrar till ordningen av kristallerna kan detta förklaras genom att vissa partier i gelerna ordnar sig i samma riktning och avstånd men inte hela gelen. Då fås även här en tydlig deformation och kompression då enstaka partier i gelen kanske är ordnade men inte allt i samma riktning och inte i vertikal riktning, längsgående för det eventuella tryck som sätts på gelen. Därav beskriver Tabell 4 tydligt att kombinationen av kylning i frys samt PVA additiv ger den gel med mest deformation, kompression och kvarvarande deformationer.

En vetenskapligt mer rigorös och pålitlig utvärdering av aerogelernas mekaniska *egenskaper* hade varit att föredra över dessa, i jämförelse, något enkla och begränsade kvalitativa undersökningar av mekaniska *karaktärsdrag*. En sådan metod hade varit en så kallad *dynamisk mekanisk analys* (DMA), från engelskans *dynamic mechanical analysis*, med mätutrustning som mäter motkrafter i provet under kompression, för beräkning av Youngs modul. Utan tillgång till utrustning kapabel att genomföra en sådan analys, tvingades projektgruppen till den genomförda kvalitativa metoden, som beskrivs i kapitel 3.1.2 *Mekaniska karaktärsdrag hos aerogeler*. En potentiell fortsättningsstudie kan med fördel inkludera sådana kvantitativa analyser.

## Referenser

- [1] G. Delepierre, *Self-assembly of Cellulose Nanocrystals*, april 2019. URL: <https://flic.kr/p/2e5TW6r>.
- [2] National Nanotechnology Initiative, *Applications of Nanotechnolog*. URL: <https://www.nano.gov/about-nanotechnology/applications-nanotechnology>.
- [3] M. Roco, "Nanoscale Science and Engineering: Unifying and Transforming Tools," *AIChE Journal*, årg. 50, nr 5, s. 890–897, maj 2004, issn: 0001-1541. doi: 10.1002/aic.10087.
- [4] V. Subramanian, J. Youtie, A. L. Porter och P. Shapira, "Is there a shift to "active nanostructures"?" *Journal of Nanoparticle Research*, årg. 12, nr 1, s. 1–10, jan. 2010, issn: 1388-0764. doi: 10.1007/s11051-009-9729-4.
- [5] M. Ghasemlou, F. Daver, E. P. Ivanova, Y. Habibi och B. Adhikari, "Surface modifications of nanocellulose: From synthesis to high-performance nanocomposites," *Progress in Polymer Science*, årg. 119, s. 101 418, aug. 2021, issn: 00796700. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101418.
- [6] D. Trache, A. F. Tarchoun, M. Derradji m. fl., "Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications," *Frontiers in Chemistry*, årg. 8, maj 2020, issn: 2296-2646. doi: 10.3389/fchem.2020.00392.
- [7] J. Fernández-Santos, C. Valls, O. Cusola och M. B. Roncero, "Improving Filmogenic and Barrier Properties of Nanocellulose Films by Addition of Biodegradable Plasticizers," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, årg. 9, nr 29, s. 9647–9660, juli 2021, issn: 2168-0485. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c09109.
- [8] A. Arnau och D. Soares, "Fundamentals of Piezoelectricity," i *Piezoelectric Transducers and Applications*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, s. 1–38. doi: 10.1007/978-3-540-77508-9{\\\_}1.
- [9] N. Lavoine och L. Bergström, "Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications," *Journal of Materials Chemistry A*, årg. 5, nr 31, s. 16 105–16 117, 2017, issn: 2050-7488. doi: 10.1039/C7TA02807E.
- [10] A. Dufresne, "Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial," *Materials Today*, årg. 16, nr 6, s. 220–227, juni 2013, issn: 13697021. doi: 10.1016/j.mattod.2013.06.004.
- [11] K. Fleming, D. G. Gray och S. Matthews, "Cellulose Crystallites," *Chemistry*, årg. 7, nr 9, s. 1831–1836, maj 2001, issn: 0947-6539. doi: 10.1002/1521-3765(20010504)7:9<1831::AID-CHEM1831>3.0.CO;2-S.
- [12] NEUROtiker, *File:Cellulose Sessel.svg*, okt. 2007. URL: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose\\_Sessel.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose_Sessel.svg).
- [13] T. Abitbol, A. Rivkin, Y. Cao m. fl., "Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications," *Current Opinion in Biotechnology*, årg. 39, s. 76–88, juni 2016, issn: 09581669. doi: 10.1016/j.copbio.2016.01.002.
- [14] M. Börjesson och G. Westman, "Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties," i *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*, InTech, dec. 2015. doi: 10.5772/61899.
- [15] Y. Habibi, L. A. Lucia och O. J. Rojas, "Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications," *Chemical Reviews*, årg. 110, nr 6, s. 3479–3500, juni 2010, issn: 0009-2665. doi: 10.1021/cr900339w.
- [16] M. Ghasemlou, F. Daver, E. P. Ivanova, Y. Habibi och B. Adhikari, "Surface modifications of nanocellulose: From synthesis to high-performance nanocomposites," *Progress in Polymer Science*, årg. 119, s. 101 418, aug. 2021, issn: 00796700. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101418.
- [17] R. Song, Q. Zhang, Y. Chu, L. Zhang, H. Dai och W. Wu, "Fluorescent cellulose nanocrystals for the detection of lead ions in complete aqueous solution," *Cellulose*, årg. 26, nr 18, s. 9553–9565, dec. 2019, issn: 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-019-02760-y.
- [18] L. J. Nielsen, S. Eyley, W. Thielemans och J. W. Aylott, "Dual fluorescent labelling of cellulose nanocrystals for pH sensing," *Chemical Communications*, årg. 46, nr 47, s. 8929, 2010, issn: 1359-7345. doi: 10.1039/c0cc03470c.

- [19] X. Liu, M. Li, X. Zheng, E. Retulainen och S. Fu, "Dual Light- and pH-Responsive Composite of Polyazo-Derivative Grafted Cellulose Nanocrystals," *Materials*, årg. 11, nr 9, s. 1725, sept. 2018, issn: 1996-1944. doi: 10.3390/ma11091725.
- [20] E. Csiszar, P. Kalic, A. Kobol och E. d. P. Ferreira, "The effect of low frequency ultrasound on the production and properties of nanocrystalline cellulose suspensions and films," *Ultrasonics Sonochemistry*, årg. 31, s. 473–480, juli 2016, issn: 13504177. doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.01.028.
- [21] A. Tran, W. Y. Hamad och M. J. MacLachlan, "Tactoid Annealing Improves Order in Self-Assembled Cellulose Nanocrystal Films with Chiral Nematic Structures," *Langmuir*, årg. 34, nr 2, s. 646–652, jan. 2018, issn: 0743-7463. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b03920.
- [22] N. El Miri, F. Aziz, A. Aboulkas, M. El Bouchti, H. Ben Youcef och M. El Achaby, "Effect of plasticizers on physicochemical properties of cellulose nanocrystals filled alginate bionanocomposite films," *Advances in Polymer Technology*, årg. 37, nr 8, s. 3171–3185, dec. 2018, issn: 07306679. doi: 10.1002/adv.22087.
- [23] J. Wang, C. Carlos, Z. Zhang m. fl., "Piezoelectric Nanocellulose Thin Film with Large-Scale Vertical Crystal Alignment," *ACS Applied Materials & Interfaces*, årg. 12, nr 23, s. 26 399–26 404, juni 2020, issn: 1944-8244. doi: 10.1021/acsami.0c05680.
- [24] V. A. Gorodtsov och D. S. Lisovenko, "Extreme values of Young's modulus and Poisson's ratio of hexagonal crystals," *Mechanics of Materials*, årg. 134, s. 1–8, juli 2019, issn: 01676636. doi: 10.1016/j.mechmat.2019.03.017.
- [25] A. f. T. K. Instutionen för Kemi och Kemiteknik, *Schematic illustration of mechanical tester*.
- [26] A. f. T. K. Instutionen för Kemi och Kemiteknik, *Schematic illustration of Young's modulus for different materials*.
- [27] J.-M. Liu, B. Pan, H. Chan, S. Zhu, Y. Zhu och Z. Liu, "Piezoelectric coefficient measurement of piezoelectric thin films: an overview," *Materials Chemistry and Physics*, årg. 75, nr 1-3, s. 12–18, april 2002, issn: 02540584. doi: 10.1016/S0254-0584(02)00023-8.
- [28] G. M. Sessler, "Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride," *The Journal of the Acoustical Society of America*, årg. 70, nr 6, s. 1596–1608, dec. 1981, issn: 0001-4966. doi: 10.1121/1.387225.
- [29] G. S. Murugan och P. Ramasamy, "Investigation on crystalline perfection, mechanical, piezoelectric and ferroelectric properties of L-tartaric acid single crystal," 2014, s. 1230–1232. doi: 10.1063/1.4872913.
- [30] Z. Zhao, X. Kuang, C. Yuan, H. J. Qi och D. Fang, "Hydrophilic/Hydrophobic Composite Shape-Shifting Structures," *ACS Applied Materials & Interfaces*, årg. 10, nr 23, s. 19 932–19 939, juni 2018, issn: 1944-8244. doi: 10.1021/acsami.8b02444.

# A Protokoll för svavelsyrahydrolys

## Dag -2

1. Kontrollera att det finns 64w/w% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cellulosa material, utrustning och tillgång till storskalelabbet.

## Dag 1

1. 08:00: Starta värmebad så att det stabiliserar på 45 °C.
2. 09:00: Tillsätt cellulosa material.
3. 11:00: Avbryt reaktion genom att hälla blandning i  $x$  liter avjoniserat vatten.
4. 11:10: Centrifugering (6 min väg 15 min centrifug 3 min centrifug → stop).
5. 11:10: Diska reaktionskärl, gör rent i dragskåp
6. 12:00: Blötlägg Dialysmembran.
7. 12:10: Eventuellt extra sköljsteg med avjoniserat vatten, samt centrifugering.
8. 12:30: Fyll dialysmembran, knyt ihop, sätt i hink.
9. 13:00: Kontrollera och notera konduktivitet i hink.
10. 14:00: Vänd runt dialyskorvar i hink, notera konduktivitet. Byt vatten.
11. 16:00: Vänd runt dialyskorvar i hink, notera konduktivitet. Byt vatten.

## Dag 2

1. 09:00: Vänd runt dialyskorvar i hink, notera konduktivitet. Byt vatten.
2. 15:00: Vänd runt dialyskorvar i hink, notera konduktivitet. Byt vatten.

## Dag 3

1. 09:00: Vänd runt dialyskorvar i hink, notera konduktivitet. Byt vatten.
2. 15:00: Vänd runt dialyskorvar i hink, notera konduktivitet. Byt vatten.

Kontrollera konduktivitet och byt vatten tills det att konduktiviteten är lägre än 5  $\mu$ S (mikrosiemens).

## **B Protokoll för framställning av CNC-filmer**

Ultrasound treatment through sonication is widely reported to reduce the viscosity of CNC suspensions at moderate energy levels, reported at 5-40 kJ/g CNC thus prolonging the time until kinetic arrest is reached, mainly attributed to break-up of aggregates, which can give CNC films with lower optical haze and improved mechanical properties. The following steps were followed to produce CNC-films:

1. Sonication of each CNC-suspension was conducted for 5 minutes.
2. Films of approximately 300 mg dry content were cast from CNC suspensions at room temperature on 55 mm diameter polystyrene dishes in H<sup>+</sup>- and Na<sup>+</sup>-counterion form with and without additives.
3. The same procedure was replicated for CNC-suspensions with addition of additives.

## C Protokoll för framställning av aerogeler

**Important** – In suspension, solvent must be water, other organic solvent can contaminant the oil in vacuum pump and cause problem within.

Procedure- steps are as following

1. Prepare homogenous suspension of CNC-water by mixing and sonication. For example, a 2 wt% 30 mL suspension required 15 min stirring and then 5 min probe sonication (20 KHz, 40% amplitude).
2. Less concentration (2 wt%) suspension are more porous than the high concentration suspension (4 wt%). Concentration is according to the purpose.
3. Before keeping suspension for freeze drying, samples must store at -80 °C overnight (12-16 hours) to get good porosity, uniformity etc.
4. Another way of freezing samples is immersed tubes with suspension in Dry ice/Acetone mixture until everything in the tube get freeze as hard solid. However, this will result in immediate drying and expected porosity and uniformity in aerogels can be different than step 3. This step usually preferred to get CNC in powdered form to perform chemical reaction in other organic solvents.
5. Transfer freeze tubes in the round bottom flask gently.
6. Turn on the Freeze drier and check parameters (Switch ON, running, Switch off). When freeze dryer is ready, hang your samples in round bottom flask for drying. A 2 wt% 100 mL volume required 72 hours drying
7. When drying is finished, take out round bottom flask and tubes.

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige

[www.chalmers.se](http://www.chalmers.se)



**CHALMERS**