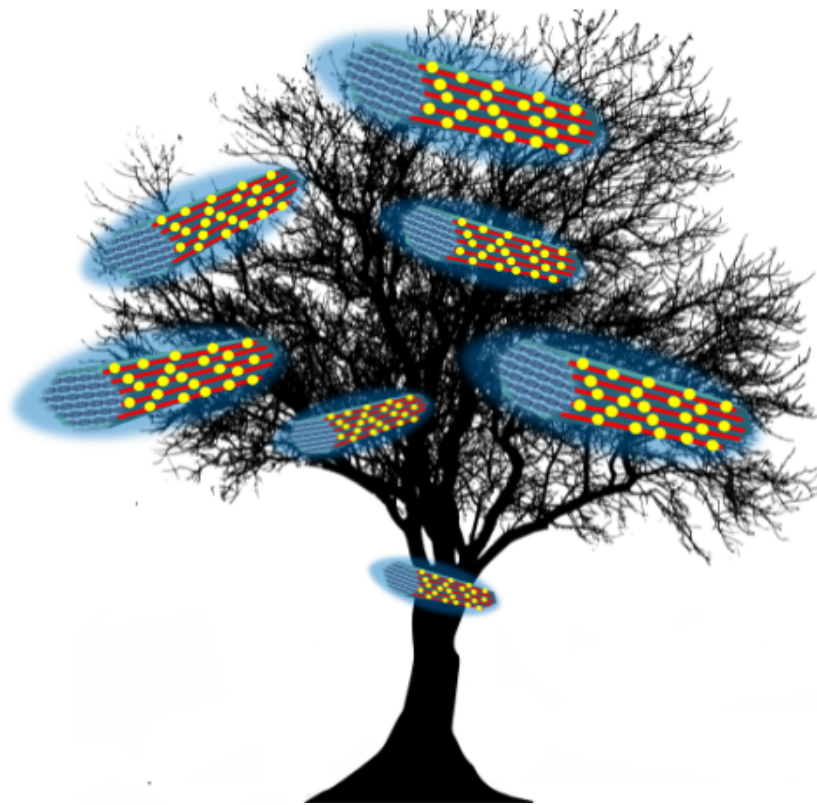




CHALMERS



# CNC agglomerering vid kemisk modifiering och koncentrationförändring

Hur CNC agglomerering påverkas av förändring i koncentration och kemisk modifiering med azetidiniumsalt

Examensarbete inom högskoleprogrammet Kemiteknik, högskoleingenjör

Wiktorja Ryom

**INSTITUTIONEN KEMI OCH KEMITEKNIK**

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg 2024

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



EXAMENSARBETE 2024

# CNC agglomeration vid kemisk modifiering och koncentrationförändring

Hur CNC agglomeration påverkas av förändring i koncentration och kemisk modifiering med azetidiniumsalt

WIKTORIA RYOM



**CHALMERS**

Institutionen för Kemi och Kemiteknik  
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA  
Göteborg 2024

CNC agglomerering vid kemisk modifiering och koncentrationförändring  
Hur CNC agglomerering påverkas av förändring i koncentration och kemisk modifiering med  
azetidiniumsalt  
WIKTORIA RYOM

© WIKTORIA RYOM, 2024.

Handledare: Jelka Feldhusen, Institutionen för Kemi och biokemi  
Examinator: Gunnar Westman, Institutionen för Kemi och biokemi

Examensarbete 2024  
Institutionen för Kemi och kemiteknik  
Chalmers Tekniska Högskola  
SE-412 96 Göteborg  
Telefon +46 31 772 1000

Omslagsbild: Ett träd med CNC partiklar över

Skriven i L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X  
Göteborg 2024

CNC agglomerering vid kemisk modifiering och koncentrationförändring  
Hur CNC agglomerering påverkas av förändring i koncentration och kemisk modifiering med  
azetidiniumsalt  
WIKTORIA RYOM  
Institutionen för Kemi och kemiteknik Chalmers Tekniska Högskola

## Abstract

Crystalline nanocellulose (CNC) is a material that has the potential to replace various materials in the future. For this to happen, the CNC molecule needs to be studied more closely. Titration and dry matter determination were performed on CNC to investigate the sulfate content. The titration was carried out to quantify the number of sulfate groups in the solution, and the dry matter determination was performed to examine the concentration of CNC that was investigated. By examining the pattern of how sulfate content changes in relation to the concentration, one can observe patterns in how sulfate molecules arrange themselves around the CNC molecule. The result was that all CNC solutions exhibited similar behavior, initially being high, then decreasing, then increasing slightly, and then decreasing again. However, it is not known what happens at CNC concentrations above 1 wt%. The modified solutions exhibited the same behavior but the behavior mentioned above started at higher CNC concentrations of dry matter levels. The sulfate content curves were not linear but had a regularity that should be further investigated and explained. Modified CNC solutions had a higher sulfate content and higher dry matter content than the unmodified ones. This can be explained by the azetidiniumsalt causing the solution to gel.

## Sammanfattning

Krystallin nanocellulosa, CNC är ett material som har potential att i framtiden ersätta olika material, för att detta ska ske behöver CNC molekylerna studeras närmare. Titring samt torrhaltsbestämning utfördes på CNC för att undersöka sulfathalt. Titringen utfördes för att kvantifiera hur många sulfatgrupper som finns i lösningen och torrhaltsbestämningen för att undersöka hur hög koncentration CNC som har undersökts. Genom att undersöka mönstret för hur sulfathalt förändras i relation till koncentrationen kan man se mönster i hur sulfatmolekylerna ordnar sig runt CNC molekylerna. Resultatet blev att alla CNC lösningar hade liknande beteende, i form av att det först var högt för att sedan gå nedåt sedan gå upp lite och sedan nedåt igen. Man vet dock inte vad som händer vid koncentrationer CNC över 1 vikt%. De modifierade lösningarna hade samma beteende men det började vid högre koncentrationer CNC/torrhalter. Sulfalthaltkurvorna var inte linjära men de hade en regelbundenhet som borde undersökas och förklaras ytterligare. Modifierade CNC lösningar hade en högre sulfathalt samt högre torrhalt än de icke-modifierade. Detta kan förklaras av att azetidiniumsaltet har orsakat gelering av lösningen.

Nyckelord: CNC, agglomeration, azetidiniumsalt



## Förord

Jag skulle vilja tacka min examinator Gunnar Westman för hans stöd under examenarbetets gång för all hjälp, uppmuntran och bra diskussioner. Ett stort tack till mina kollegor från avdelningen som alltid var hjälpsamma och gjorde det mycket roligare att komma in till labbet. Ännu ett tack riktas till min fästman Emmanuel, mina föräldrar samt mina goda vänner. För all uppmuntran och stöd när jag ville ge upp och bara bli hemmafru, trots att jag endast hade examensarbetet kvar för att slutföra min utbildning.

Wiktorija Ryom, Göteborg, Maj 2024



# Beteckningar

Nedan finns en lista med förkortningar använda i detta arbete i alfabetisk ordning:

CMC	Critical Micelle Conentration
CNC	Crystalline Nanocellulose
ERC	Ekvivalensreaktionskapacitet
HS	Högsulfat
LS	Lågsulfat



# Innehåll

<b>Akronymer</b>	<b>ix</b>
<b>Figurer</b>	<b>xiii</b>
<b>Tabeller</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Inledning</b>	<b>1</b>
1.1 Bakgrund . . . . .	1
1.2 Syfte . . . . .	1
1.3 Precisering av frågeställningen . . . . .	2
1.4 Avgränsningar . . . . .	2
<b>2 Teori</b>	<b>3</b>
2.1 Cellulosa . . . . .	3
2.1.1 Cellulosa Nanokristaller (CNC) . . . . .	3
2.2 Sulfathalt i CNC . . . . .	3
2.3 Agglomeration . . . . .	4
2.4 Azetidiniumsalt . . . . .	4
2.5 Micellbildning . . . . .	5
<b>3 Genomförande</b>	<b>6</b>
3.1 Laborationsmetod . . . . .	6
3.1.1 Material . . . . .	6
3.1.2 Provpreparering och beredning av lågsulfat CNC . . . . .	7
3.1.3 Dialys . . . . .	7
3.1.4 Kemisk modifiering . . . . .	7
3.1.5 Titring . . . . .	9
3.1.6 Torrhalt . . . . .	9
3.2 Litteratursökning . . . . .	9
3.3 Dataanalys . . . . .	10
3.4 Säkerhetsåtgärder . . . . .	10
<b>4 Resultat</b>	<b>11</b>
4.1 Högsulfat till lågsulfat CNC . . . . .	11
4.2 Omodifierad CNC . . . . .	12
4.2.1 Högsulfat . . . . .	12
4.2.2 Lågsulfat . . . . .	13
4.3 Azetidiniumsalt modifierad CNC . . . . .	14
4.3.1 Saturerad Högsulfat CNC . . . . .	14
4.3.2 Saturerad Lågsulfat CNC . . . . .	16
4.3.3 Halvsaturerad Högsulfat CNC . . . . .	17
4.3.4 Halvsaturerad Lågsulfat CNC . . . . .	18
<b>5 Diskussion</b>	<b>20</b>
5.1 Tolkning av resultat . . . . .	20
5.1.1 Modifierad CNC . . . . .	20
5.2 Felkällor . . . . .	20
5.3 Framtida forskning . . . . .	21

<b>6 Slutsats</b>	<b>22</b>
<b>Bibliography</b>	<b>23</b>

# Figurer

2.1	Ritning av hur ett azetidiniumssalt är uppbyggt . . . . .	4
4.1	Titrerkurvor beroende på tid som CNCn har värmts, volym i milliliter. . . . .	11
4.2	Ändring av sulfathalt beroende på tid som CNCn har värmts, tid i minuter sulfathalt i mmol/liter . . . . .	11
4.3	Titreringskurvor för högsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH . . . . .	12
4.4	Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i omodifierad högsulfat CNC . . . . .	12
4.5	Titreringskurvor för lågsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH . . . . .	13
4.6	Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i omodifierad lågsulfat CNC . . . . .	13
4.7	Titreringskurvor för saturerad modifierad högsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH . . . . .	14
4.8	Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i saturerad modifierad högsulfat CNC . . . . .	15
4.9	Titreringskurvor för saturerad modifierad lågsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH . . . . .	16
4.10	Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i saturerad modifierad lågsulfat CNC . . . . .	16
4.11	Titreringskurvor för halvsaturerad modifierad högsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH . . . . .	17
4.12	Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i halvsaturerad modifierad högsulfat CNC . . . . .	17
4.13	Titreringskurvor för halvsaturerad modifierad lågsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH . . . . .	18
4.14	Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i halvsaturerad modifierad lågsulfat CNC . . . . .	18

# Tabeller

3.1	Spädning högsulfat CNC . . . . .	7
3.2	Spädning lågsulfat CNC . . . . .	7
3.3	Mängd CNC lösning i flaskorna och förväntad viktprocent . . . . .	8
3.4	Mängd tillsatt azetidiniumsalt i de fyra modifieringarna . . . . .	8
3.5	Spädning azetidiniumsalt saturerad högsulfat CNC . . . . .	8
3.6	Spädning azetidiniumsalt saturerad lågsulfat CNC . . . . .	8
3.7	Spädning azetidiniumsalt halvsaturerad högsulfat CNC . . . . .	9
3.8	Spädning azetidiniumsalt halvsaturerad lågsulfat CNC . . . . .	9

# 1 Inledning

## 1.1 Bakgrund

CNC (kristallin nanocellulosa) är ett nanomaterial som utvinns från cellulosa och har en bred användning inom områden som materialvetenskap, biomedicin, livsmedelsteknik med mera. Eftersom cellulosa är ett material som finns lättillgängligt i de flesta delar av världen och anses vara ett mer miljövänligt alternativ, är det intressant att studera olika applikationer av materialet. För att minska den höga plastförbrukningen som kännetecknar dagens samhälle, behövs material som lättare kan brytas ner eller återvinnas. CNC verkar vara en bra kandidat för att ersätta delar av plasten som idag används i stora mängder eftersom det är växtbaserat, nedbrytbart och giftfritt, i kontrast till plast.

CNC har goda egenskaper såsom hög termisk stabilitet och mekanisk styrka, vilket innebär att det är ett bra förstärkningsmaterial. Föreningen är också kemiskt inert och det går att modifiera dess ytstruktur. För att använda CNC effektivt i olika tillämpningar är det viktigt att förstå dess egenskaper och hur de påverkas av olika faktorer. Agglomerering är fenomenet där små partiklar klumpar ihop sig för att bilda större partiklar. I fallet med CNC kan agglomerering påverka dess dispersionsegenskaper, mekaniska egenskaper, ytegenskaper och reaktivitet, vilket i sin tur kan påverka dess användbarhet i olika tillämpningar. Eftersom materialet är förhållandevis nytt, behövs forskning för att öka förståelsen för de olika beteenden som är typiska för CNC. [1, 2, 3]

## 1.2 Syfte

Projektet syftar till att undersöka och analysera CNC med och utan modifikation av azetidinium salter. Genom att undersöka agglomerering av CNC under olika förhållanden kan man studera hur  $\text{OSO}_3^-$  grupperna arrangerar sig runt CNC-molekylen. Med hjälp av kemisk modifiering av CNC kan man identifiera vilka beteenden hos CNC som är typiska och om dessa är förutsägbara. Micellbildning och agglomerering är viktiga fenomen inom kemin, och genom forskning inom detta område hoppas man kunna generera resultat som driver forskningen framåt. Målet är att kunna fortsätta modifiera CNC och använda det som tillsatser i material eller inom polymerproduktion samt andra applikationer.

Framförallt ska man undersöka förändringen i sulfathalt hos olika koncentrationer av CNC, därefter ska man undersöka hur CNC beter sig vid värmning samt modifiering. Frågorna som ska undersökas i studien kan göra att man förstår hur sulfatgrupperna runt CNC-molekylen ordnar sig och släpper.

Att förstå agglomerering och micellbildning hos CNC är avgörande för dess användbarhet i olika tillämpningar. När CNC agglomererar kan dess dispersionsegenskaper, mekaniska egenskaper, ytegenskaper och reaktivitet förändras. Genom att noggrant studera dessa processer kan forskare utveckla metoder för att kontrollera och optimera dessa egenskaper, vilket är viktigt för att maximera CNCs potential som ett hållbart material.

Forskning inom detta område kan också avslöja nya sätt att kemiskt modifiera CNC för att förbättra dess prestanda i specifika applikationer. Exempelvis kan modifierade CNC-material användas som förstärkningar i kompositer, vilket kan leda till starkare och lättare material. Vidare kan CNCs användning i polymerer bidra till att utveckla biobaserade och nedbrytbara plastmaterial, vilket är ett viktigt steg mot en mer hållbar framtid. [4, 3]

## 1.3 Precisering av frågeställningen

Hypoteser:

- Förändringen i sulfathalt är linjär i förhållande till koncentrationen.
- Sulfathalten vid tillverkning av lågsulfat CNC är inte linjär.
- Omodifierad CNC och CNC modifierad med azetidiniumssalt kommer att bete sig likadant vid titrering när koncentrationen ändras.

## 1.4 Avgränsningar

Lösningar med CNC halt över 1 vikt% kommer inte behandlas. Kemisk modifiering kommer endast ske med en typ av azetidiniumsalt, eftersom man annars riskerar att studien blir för stor och att man behöver utföra för många prover. I studien kommer man inte upprepa försöken med CNC som tillverkats i en annan sats. Detta val görs för att undvika variabilitet som kan uppstå från batch-till-batch skillnader, vilket skulle kunna påverka resultatens jämförbarhet och reproducerbarhet. Endast titrering samt torrhaltsbestämning kommer användas för att kvantifiera sulfathalten.

# 2 Teori

## 2.1 Cellulosa

Cellulosa är en polysackarid som finns i väggarna hos växtceller som trä. Cellulosa finns i mikrofibrillform hos växtceller. Denna struktur är tätpackad tack vare vätebindningar både mellan och inom kedjorna. Genom att bryta ner fibrer från växtmaterial kan man få cellulosa nanofibriller (CNF) eller cellulosa nanokristaller (CNC). [1]

### 2.1.1 Cellulosa Nanokristaller (CNC)

CNC bildas från fibrer och fibriller efter att de oordnade delarna av cellulosa avlägsnats genom olika metoder. Det finns olika sätt att bilda CNC ur cellulosa, den vanligaste metoden är syrahydrolys men andra metoder som oxidering eller esterifiering har också växt fram på senare tider. Resultatet är mycket kristallina nanostavar som bildas under olika förhållanden beroende på vald process. När CNCs dispergeras i vattenbaserade lösningar bildar de karakteristiska kiraliska strukturer som förblir även efter torkning, där de binder ihop sig på grund av starka vätebindningar. Samtidigt introduceras sulfatestrar på CNCs yta för att förbättra den kolloidala stabiliteten. Beroende på källmaterialet kommer CNC materialet vanligtvis ha längder som sträcker sig från 50 till 3000 nm och diametrar från 3 till 20 nm. [1, 2].

CNCs yta är reaktiv och täckt med många hydroxylgrupper, detta möjliggör olika kemiska modifieringar av CNCer, såsom oxidation, esterifiering, eterifiering, silylering eller polymerympning. Detta innebär att de kan inkorporeras och disperseras i olika polymermatriser (både vattenlösliga och vattenolösliga), vilket ger CNCn förutsättningar att vara ett bra förstärkningsnanofyllningsmaterial. CNCer har också andra önskvärda egenskaper såsom låg densitet, hög aspektratio och stor yta, vilket bidrar till deras attraktivitet för utvecklingen av lovande nya funktionella nanomaterial.[5]

## 2.2 Sulfathalt i CNC

Närvaron av sulfat påverkar egenskaperna och användningsområdena för cellulosanankristaller (CNC) avsevärt. Cellulosananokristaller som framställs genom  $H_2SO_4$ -hydrolys innehåller sulfatgrupper på sina ytor, vilket kan ha negativa effekter på vissa CNC-applikationer. Dessa sulfatgrupper, tillsammans med ett stort antal hydroxylgrupper, finns på ytan av svavelsyra-hydrolyserade CNC, vilket bidrar till deras övergripande egenskaper. Substitutionen av hydroxylgrupper med sulfater i CNC kan leda till en minskning av aktiveringsenergin, vilket påverkar CNCernas termiska stabilitet negativt. Dessutom kan införandet av negativa laddningar på CNC-ytan på grund av bildandet av sulfatestrar påverka deras egenskaper och beteende i olika applikationer. Ytmodifiering av CNC genom att ympa azetidiniumsalter på sulfatestrar har undersökts för att förändra deras dispersionsreologi. Vidare kan sulfatinnehållet i CNC påverka deras strukturella och termiska prestanda, där lågsulfaterade CNC visar skillnader i kristallinitet, vattenhållningsförmåga, termisk stabilitet och aktiveringsenergi under nedbrytning. Effektiviteten av CNC i olika applikationer, såsom i polymernanokompositier, kan påverkas av närvaron av sulfatgrupper, vilket påverkar egenskaper som proteolysfrekvenser och viskoelastiskt beteende.[6, 7, 8, 9]

## 2.3 Agglomeration

Agglomeration är ett kemiskt fenomen där mindre partiklar formar klumpar och aggregerar. Detta fenomen orsakas av vätskekemiska och ytkemiska faktorer, till exempel ytladdningen, samt andra faktorer, som partikelstorlek., exempelvis kan ytladdningen påverka hur olika material agglomererar. Nanopartiklarnas agglomeration påverkas ofta av omgivningen där dessa befinner sig. Genom att kemiskt modifiera eller tillsätta olika föreningar kan man påverka när agglomerering kommer att ske. En förenings stabilitet mot agglomering är en viktig parameter att beakta när man studerar nya material, särskilt nanomaterial eftersom fenomenet kan påverka föreningen på olika sätt.[10, 11, 12, 13]

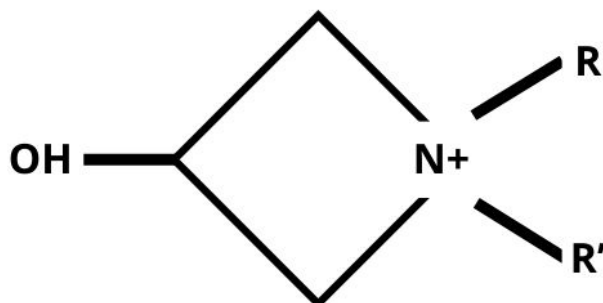
CNC har en tendens att agglomerera eftersom CNC har svaga syraytgrupper och låga laddningsinnehåll, vilket gör dem känsliga för lösningens förhållanden som jonstyrka. Dessa egenskaper påverkar CNCernas stabilitet och dispersion i olika lösningsmedel. I CNC kan agglomeration leda till utmaningar som försämrade mekaniska egenskaper i polymerermatriser. De starka intermolekylära vätebindingarna i CNCn kan orsaka självaggregering. Detta innebär att CNCs agglomereringstendenser kan orsaka att materialet blir svagare än förväntat.[14, 15]

## 2.4 Azetidiniumsalt

Azetidiniumsalter är kemiska föreningar som innehåller en ring med fyra bindningar och en positivt laddad kväveatom. Föreningen har potentiella applikationer inom organisk kemi, läkemedel och materiallära.

För att tillverka ett azetidiniumsalt reageras en amin med ett passande alkyleringsmedel. Därefter isoleras och karakteriseras saltet genom användning av varierande metoder. Den positiva laddningen hos azetidiniumsalterna påverkar dess absorption. En av dessa är interaktioner med karboxylsyror via elektrostatiske krafter.

Azetidiniumsalternas polära natur uppmärksammas genom reaktiviteten i olika kemiska reaktioner. Salterna har varit använda i reaktioner som hade som mål att öppna ringar hos olika nukleofiler. Azetidiniumsalternas reaktivitet gör föreningen till en bra kemikalie att kemiskt modifiera olika föreningar och på så sätt studera olika fenomen. [16, 17]



**Figur 2.1:** Ritning av hur ett azetidiniumsalt är uppbyggt

## 2.5 Micellbildning

Micellbildning är ett fenomen i tensidlösningar som inträffar när den kritiska micellekoncentrationen (CMC) överskrids. Fenomenet innebär att de hydrofobiska svansarna hos tensiden undviker vattnet och formar istället kluster med andra hydrofoba svansar medan det hydrofila huvudet har kontakt med den akvatiska omgivningen. I tidigare forskning har man kommit fram till att man genom addition av tensider och CNC kan påverka när micellformationen sker och på detta sätt minska energikostnaderna associerade med micellformation. [18, 19, 4].

# 3 Genomförande

## 3.1 Laborationsmetod

Syftet med laborationen var att kvantifiera mängd sulfat i CNC vid olika koncentrationer. För att uppnå detta genomfördes en serie experiment presenterade nedan.

Laborationen genomfördes på avdelningen för Kemi och Biokemi på Chalmers tekniska högskola. För att säkerställa noggrannhet så genomfördes merparten av alla mätningar i triplikat, och inledningsvis bestämdes halter på standardlösningar med en noggrannhet av 0.01. Eventuella avvikelser eller problem noterades för att säkerställa ett tillförlitligt resultat.

### 3.1.1 Material

Apparatur

- Vattenbad
- Automatisk titreringsapparat Titrande 880
- Våg med 4 decimalers noggrannhet
- Ugn
- Sonikator

Utrustning och material

- Glasflaskor med korkar 250 ml, 500 ml och 1L
- Plastburkar med lock 50 ml, 100 ml och 200 ml
- Vialer
- Pipetter i glas och plast
- Dialysslång 12-14kD
- Klämmor till stängning av dialysslång
- Petriskålar

Kemikalier och lösningar

- Koncentrerad CNC 3,88w%
- Azetidiniumsalt C8-C8-N-Azet-Cl
- 1M Saltsyra (HCl)
- 0,01M Natriumhydroxid (NaOH)
- Metanol
- MilliQ vatten

### 3.1.2 Provpreparering och beredning av lågsulfat CNC

Lågsulfat CNC innebär att en CNC-lösning, hög sulfat CNC, har värmts till 60 grader under 4 timmar och därefter genomgått dialys. Uppvärmning påskyndar autohydrolys av sulfatgrupper och ger, efter dialys, en CNC lösning med lägre sulfat halt. Det första steget i processen var spädning till en lägre koncentration. Lösningen späddes från 3,88 vikt% CNC lösning till ca 1 vikt% vilket senare kontrolleras genom torrhaltsbestämning (se 3.1.6). Högsulfat CNC provet späddes också och sattes på dialys. Därefter sattes lösningen i en 2L glasflaska i vattenbad som hade en temperatur på 60 grader Celsius. Prov togs ut från flaskan vid 10, 30 och 240 minuter från starttid. Dessa prover sattes i is och därefter följde dialys. Nedan följer tabeller för spädning av proverna inför titrering och torrhalt.

Förväntad koncentration	Volym behövt prov	Mängd CNC lösning
1 vikt%	90	90
0,7 vikt%	60	42
0,4 vikt%	60	30
0,2 vikt%	90	23
Faktisk koncentration vid uträknad 1 vikt%: 1,05 vikt%		

**Tabell 3.1:** Spädning högsulfat CNC

Förväntad koncentration	Volym behövt prov	Mängd CNC lösning
1 vikt%	90	90
0,7 vikt%	60	42
0,4 vikt%	60	24
0,2 vikt%	90	18
Faktisk koncentration vid uträknad 1 vikt%: 0,63 vikt%		

**Tabell 3.2:** Spädning lågsulfat CNC

### 3.1.3 Dialys

För att endast analysera sulfathalt som är bundet till CNC utförs dialys som ska separera bort obunden sulfat innan andra analyser utförs. Ett dialysmembran med porstorleken 12-14kD klipps till ca 25-30 cm (mer kan användas vid behov och högre lösningsvolym). Till den klippta slangen överförs CNC lösningen och slangen försluts på båda sidor. Provet placeras i ett kärl med avjoniserat vatten och konduktiviteten kontrolleras med jämna mellanrum. När konduktiviteten är under 5 mS kan dialysen avslutas och innehållet i membranet överförs till en behållare.[20]

### 3.1.4 Kemisk modifiering

För att observera beteendet av nanocellulosa vid olika förhållanden utöver hög eller låg sulfathalt, utfördes en kemisk modifiering med azetidiniumssalt C8-C8-N-Azet-Cl, med molmassan 333,99g/mol. CNC lösningen vägdes upp i glasflaskor

Följande modifieringar utfördes:

Azetidiniumsaltet vägdes upp i vialer och löstes sedan upp i lite metanol eftersom det var svårlöst i vatten. Lite CNC lösning hällades upp i vialerna som innehöll azetidiniumsalt, därefter tillsattes lite metanol för att lösa upp lösningen som har blivit grymig och vit. Denna

	Mängd CNC i flaskan	Förväntad konc. CNC	Förväntad mängd sulfat(mmol/g)
Lågsulfat CNC	208g	0,64 vikt%	300
Högsulfat CNC	200g	0,89 vikt%	300

**Tabell 3.3:** Mängd CNC lösning i flaskorna och förväntad viktprocent

	Saturerad(g)	Saturerad (mmol)	Halvsaturerad(g)	Halvsaturerad(mmol)
Lågsulfat CNC	0,4357	1,305	0,1982	0,5934
Högsulfat CNC	0,5605	1,678	0,2548	0,7629

**Tabell 3.4:** Mängd tillsatt azetidiniumsalt i de fyra modifieringarna

lösning överförs till de stora glasflaskorna. Vialerna sköljs ut med metanol för att man ska kunna få med sig det mesta av saltet. Glasflaskorna sätts ner i vattenbadet som är uppvärmt till ca 80 °C. Lösningarna värms 2 timmar och därefter stängdes värmen av och lösningarna svalnade i vattenbadet över natten. På morgonen därpå ca 14 timmar senare påbörjades dialys av de färdiga modifieringarna.

Efter dialys togs proverna ut och vägdes upp inför titrering. Eftersom mer prov än förväntat försvann under dialysen av de modifierade proverna behövde dessa spädas med mer avjoniserat vatten än planerat för att man skulle kunna ha tillräckligt med prov. I tabellen nedan finns spädningarna för de modifierade proverna och förväntad koncentration om man inte behövde späda det provet med högst koncentration.

Förväntad koncentration	Volym behövt prov	Mängd CNC lösning
1 vikt%	80	70
0,7 vikt%	55	30
0,4 vikt%	55	17
0,2 vikt%	78	12,95

Förväntad högstakoncentration utan spädning: 1,43 vikt%

**Tabell 3.5:** Spädning azetidiniumsalt saturerad högsulfat CNC

Förväntad koncentration	Volym behövt prov	Mängd CNC lösning
1 vikt%	75	75
0,7 vikt%	50	35
0,4 vikt%	50	25
0,2 vikt%	75	19

Faktisk koncentration vid förväntad 1 vikt%: 0,94vikt%

**Tabell 3.6:** Spädning azetidiniumsalt saturerad lågsulfat CNC

Förväntad koncentration	Volym behövt prov	Mängd CNC lösning
1 vikt%	75	70
0,7 vikt%	50	30
0,4 vikt%	50	17
0,2 vikt%	75	12

Förväntad högstakoncentration: 1,2 vikt%

**Tabell 3.7:** Spädning azetidiniumsalt halvsaturerad högsulfat CNC

Förväntad koncentration	Volym behövt prov	Mängd CNC lösning
1 vikt%	90	90
0,7 vikt%	60	42
0,4 vikt%	60	30
0,2 vikt%	90	23

Faktisk koncentration vid förväntad 1 vikt%: 0,7 vikt%

**Tabell 3.8:** Spädning azetidiniumsalt halvsaturerad lågsulfat CNC

### 3.1.5 Titring

Titring med 0,01 M NaOH med en Titrande som automatiskt titrar efter en programmerad metod i programmet "Tiamo". Innan titringen påbörjas tillsätts 40 mikroliter NaCl lösning och provet sonikeras. Titringen startas på datorn och pausas för att kontrollera pH av lösningen. Vid behov tillsätts mellan 10-40 uL HCl för att surgöra provet för att komma till en pH < 3, annars skulle risken finnas att man missar en ekvivalenspunkt. Programmet avslutar automatiskt titringen vid pH 11, vid risk för att provet svämmas över eller att kurvan redan har planat ut och ligger vid pH 11 stoppas programmet manuellt. Laborationen utförs i duplikat eller triplikat, för att man ska kunna kontrollera resultatet. Från programmet fick man ut en tabell med volym använd NaOH, pH, ekvivalensreaktionskapaciteten (ERC), tid och temperatur.

### 3.1.6 Torrhalt

För att man ska kunna räkna ut sulfathalten behöver man bestämma lösningens torrhalt i vikt% CNC i lösningen. Petriskål torkas i 100°C över natten, man väger varje petriskål 3 gånger på en våg med 4 decimaler och räknar ut ett medelvärde. Likt titringen ska varje koncentration utföras i duplikat eller triplikat. Man tillsätter sedan CNC lösning i urglaset och noterar vikten. Urglaset torkas sedan i 50°C över natten. Därefter vägs urglaset igen och resultatet räknas ut.

$$\frac{\text{massa torkad CNC-medelvärde}}{\text{massa tillsatt CNC}} = \text{Torrhalt} \quad (3.1)$$

**Ekvation 3.1:** Uträkning av torrhalt i procent

## 3.2 Litteratursökning

Chalmers biblioteks databaser användes för att hitta relevanta artiklar, böcker eller avhandlingar för att kunna nå den mest aktuella forskningen inom ämnet. Man använde också använda Scite.ai som är en plattform som använder artificiell intelligens för att analysera och betygsätta

vetenskapliga artiklar baserat på deras pålitlighet och relevans. ChatGPT som är ett AI verktyg med bred användning, utnyttjades till viss utsträckning för att översätta texter där ord förekom som var svåra att översätta till svenska, sammanfatta artiklar och kontrollera grammatik och stavning i den egna texten, och göra den lättförstådd. Detta gjordes på ett ansvarsfullt sätt där man kontrollerade relevansen och korrekturläste vad chatGPT har genererat.

### 3.3 Dataanalys

Data från programmet Tiamo överförs till Excel och därefter analyseras dessa manuellt för att hitta ekvivalenspunkter. Utifrån dessa tillsammans med torrhalt kan man bestämma sulfathalt.

$$\frac{C(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})}{m(\text{CNC lösning}) \times C(\text{CNC lösning})} = \text{Sulfathalt} \quad (3.2)$$

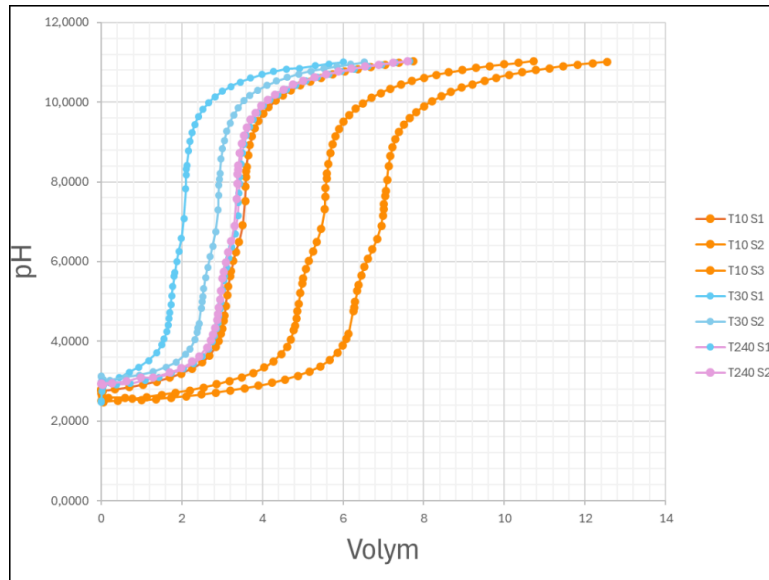
**Ekvation 3.2:** Uträkning av mängd sulfat i mmol/kg.  $C(\text{NaOH})$  koncentration natriumhydroxid i molar,  $V(\text{NaOH})$  volym natriumhydroxid i ml,  $m(\text{CNC lösning})$  massa CNC lösning i kg och  $C(\text{CNC lösning})$  koncentration CNC lösning i vikt%.

### 3.4 Säkerhetsåtgärder

Under arbetets gång använde man sig av personligskyddsutrustning inklusive handskar, labbrock och glasögon. Moment som krävde god ventilation utfördes i dragskåp. Avfall och kemikaliespill hanterades enligt gällande normer. Nödutrustning i form av ögon- och nöddusch fanns tillgängligt.

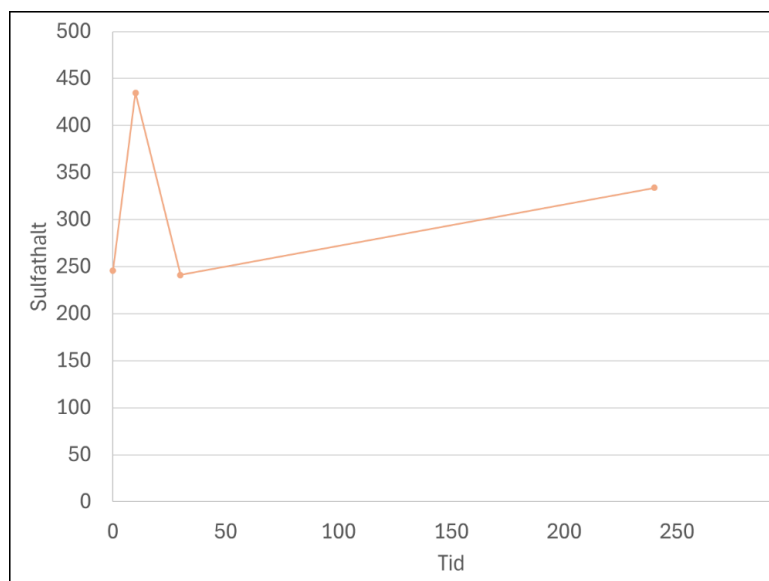
# 4 Resultat

## 4.1 Högsulfat till lågsulfat CNC



**Figur 4.1:** Titrerkurvor beroende på tid som CNCn har värmts, volym i milliliter.

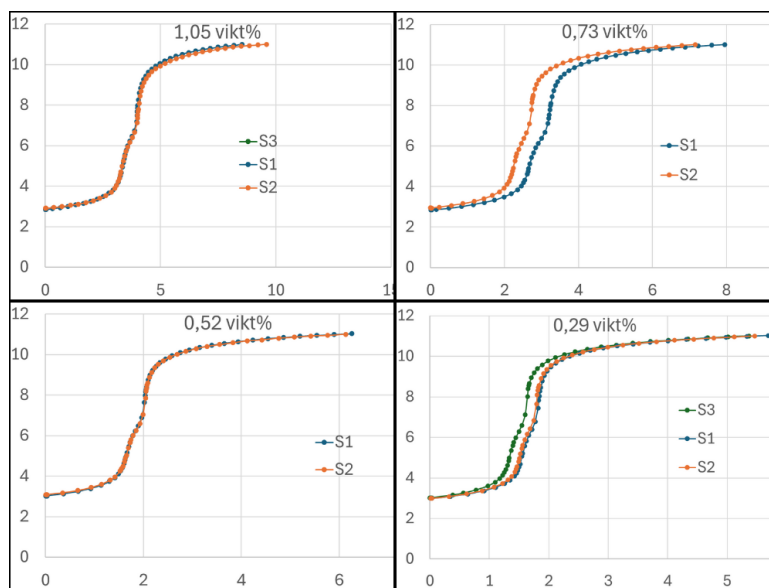
Som man ser i Figur 4.1 har titrerkurvorna för alla tider utom T10 hamnat väldigt nära varandra. T240 har hamnat högre än T30 vilket är oväntat. Eftersom alla prover i figuren har samma mängd koncentration och mängd lösning i försöket kan man se direkt vilka som har högst sulfathalt. I Figur 4.2 finns en jämförelse av sulfathalt som är byggd på medelvärde av alla serier med olika tidpunkter. Eftersom sulfathalten förändrades på ett sätt som är okänt för att försöka förklara detta fenomen kan man tänka sig att försöket att göra lågsulfat av högsulfat kunde ha misslyckats alternativt att proverna har kontaminerats som har gjort att T10 provet inte är pålitligt.



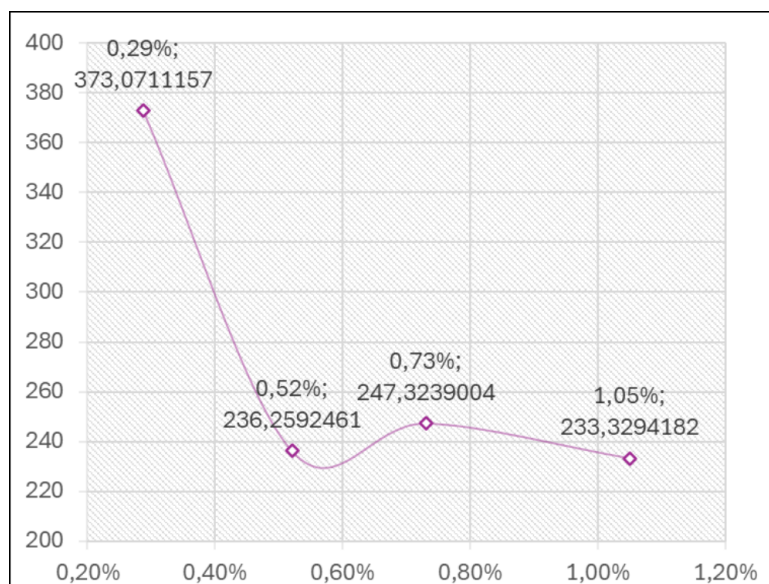
**Figur 4.2:** Ändring av sulfathalt beroende på tid som CNCn har värmts, tid i minuter sulfathalt i mmol/liter

## 4.2 Omodifierad CNC

### 4.2.1 Högsulfat



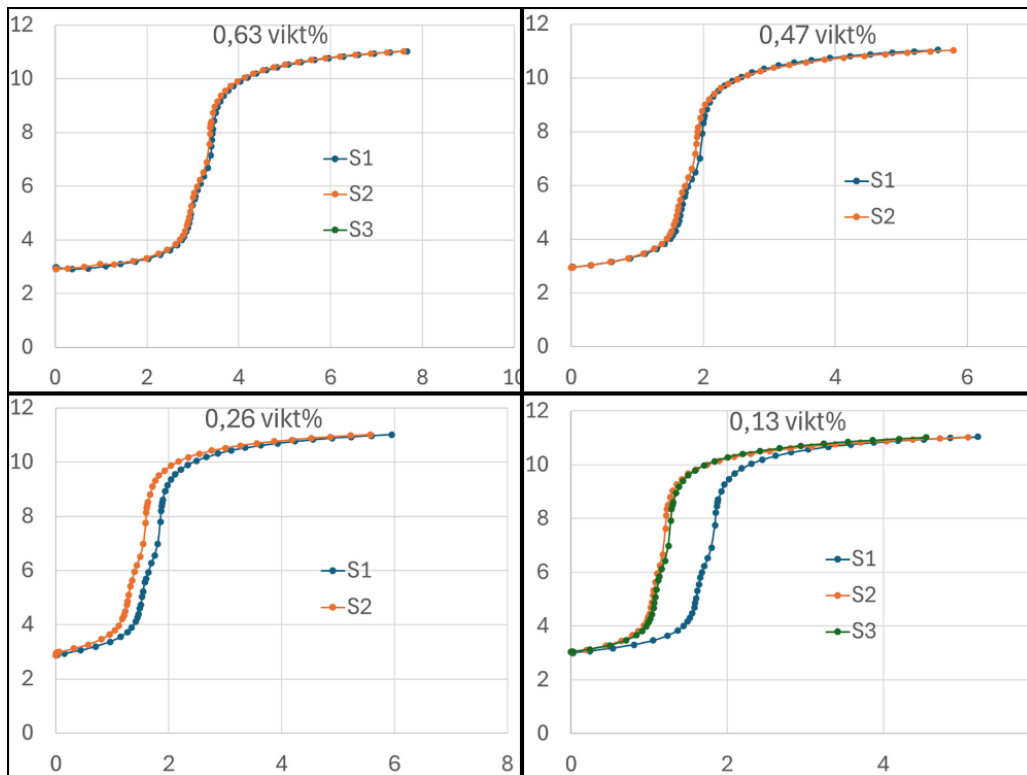
**Figur 4.3:** Titreringskurvor för högsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH



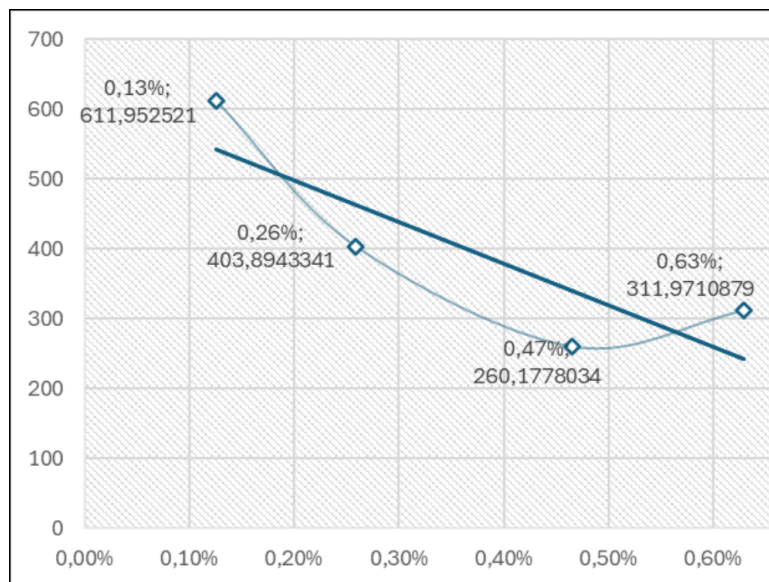
**Figur 4.4:** Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i omodifierad högsulfat CNC

I denna serie var de flesta titreringarna jämna och man kunde få ut ett bra medelvärde. Man ser att sulfathalten är högst vid de två lägsta koncentrationerna för att sedan öka och börja gå nedåt igen med den högsta koncentrationen.

## 4.2.2 Lågsulfat



**Figur 4.5:** Titreringskurvor för lågsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH



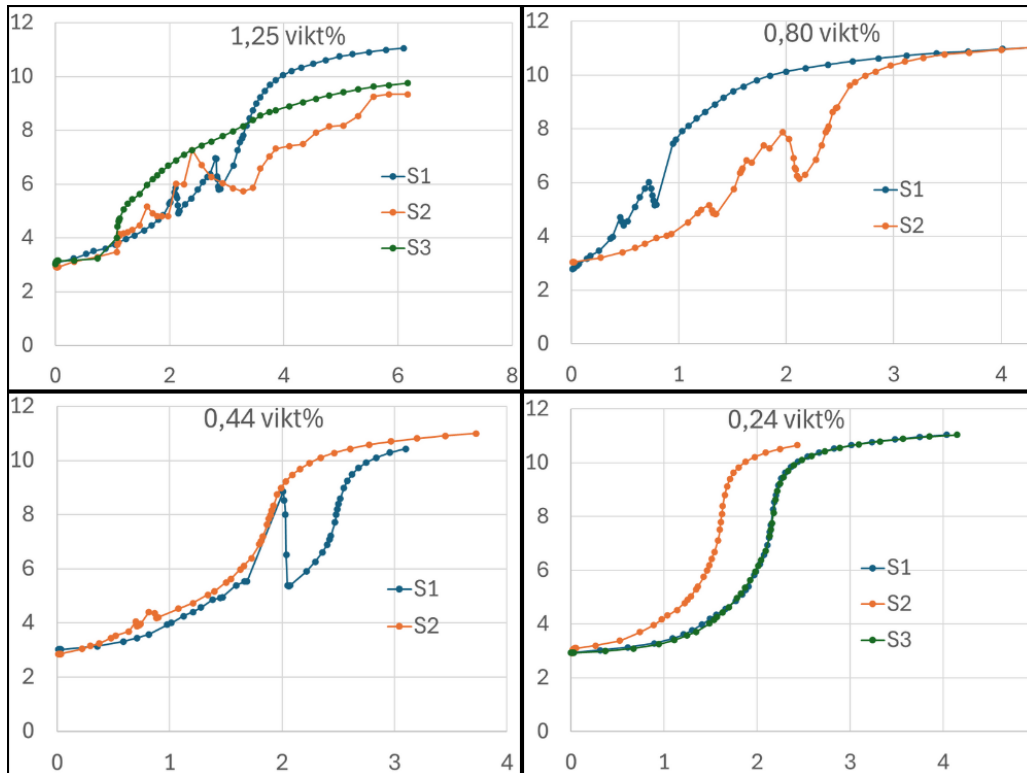
**Figur 4.6:** Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i omodifierad lågsulfat CNC

Likt Figurerna 4.3 och 4.4 går detta prov nedåt och uppåt men inte ner igen. Detta kan bero på att provet inte kommer upp till lika höga koncentrationer som högsulfatprovet gjorde. Provet börjar dock gå uppåt vid ungefär samma koncentration som högsulfatprovet gjorde.

### 4.3 Azetidiniumsalt modifierad CNC

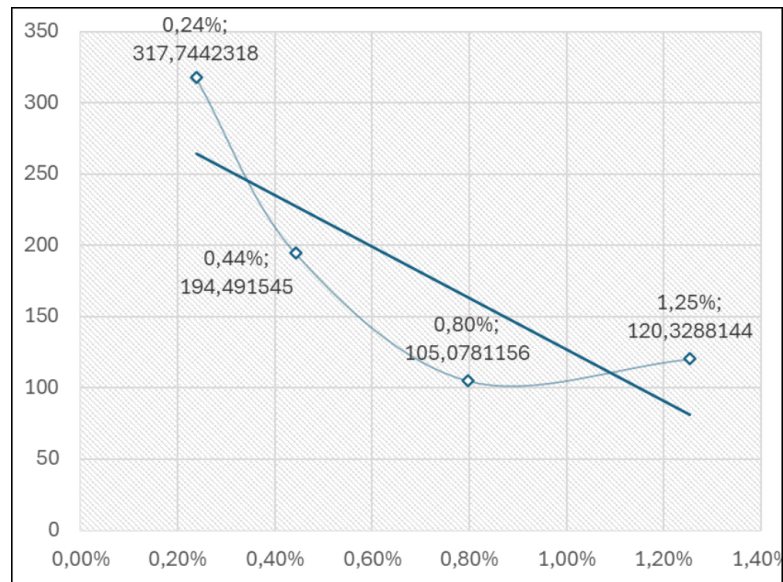
Vid visuell analys kunde man tidigt anmärka att proverna såg annorlunda ut, högre koncentrationer CNC var mycket grumligare och man kunde se ett tydligt agglomereringsskikt redan innan sonikering och under titrering. Torrhalterna var också tjockare och bildade en film som liknade en gel. Vid modifierad CNC var filmerna fast i urglaset och svåra att få ut jämfört med icke modifierad CNC som i många fall lossnade av sig själv.

#### 4.3.1 Saturerad Högsulfat CNC



**Figur 4.7:** Titreringskurvor för saturerad modifierad högsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH

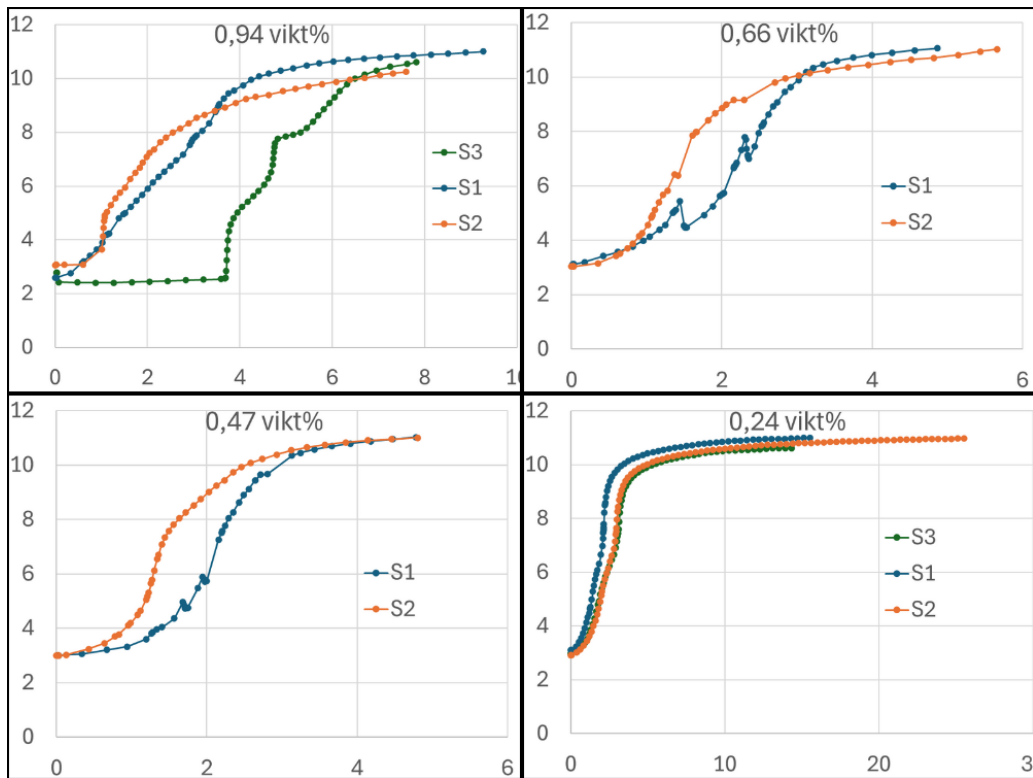
Titreringarna i Figur 4.7 är väldigt ojämna och jämfört med titreringarna i avsnitt 4.2 var det svårare att hitta ekvivalenspunkter, särskilt i de två högsta koncentrationerna som hade kurvor som såg annorlunda ut för varje försök. Detta kan bero på att den modifierade lösningen inte är lika stabil som de icke modifierade lösningarna. Lösningarna får dock mer jämna kurvor desto lägre koncentration CNC som finns i lösningen.



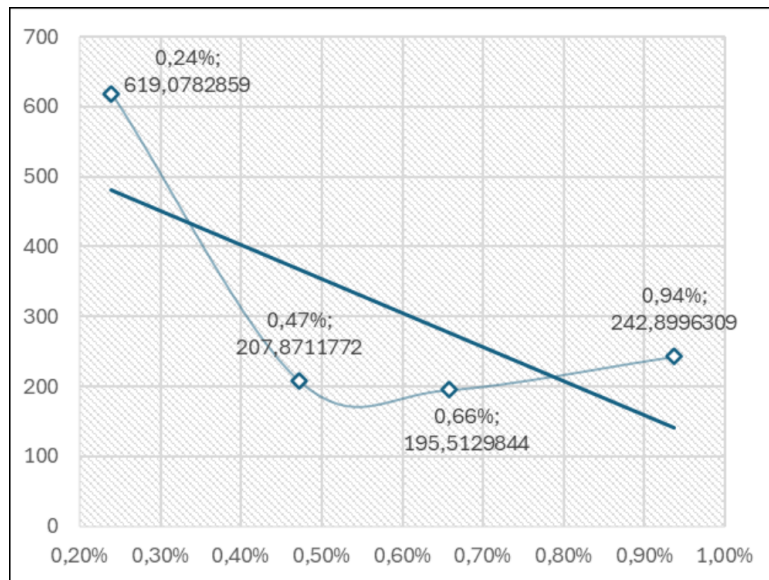
**Figur 4.8:** Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i saturerad modifierad högsulfat CNC

Sulfathalten följer samma mönster som den icke modifierade, det börjar bara gå uppåt mycket senare än föregående prover.

## 4.3.2 Saturerad Lågsulfat CNC



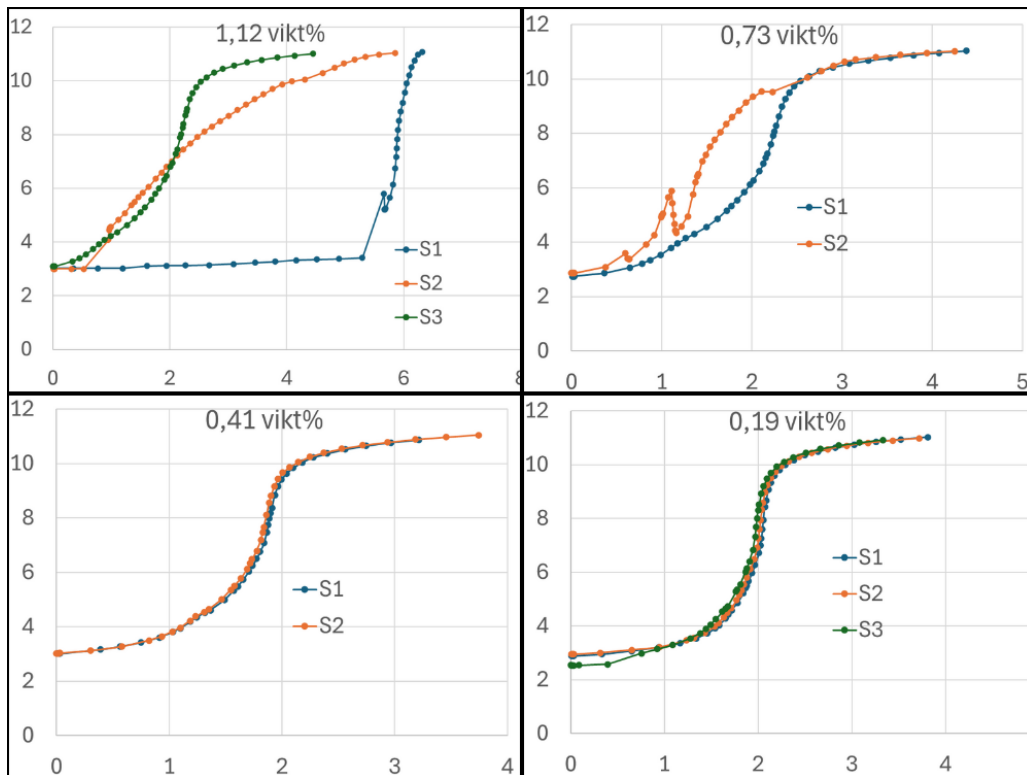
**Figur 4.9:** Titreringskurvor för saturerad modifierad lågsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH



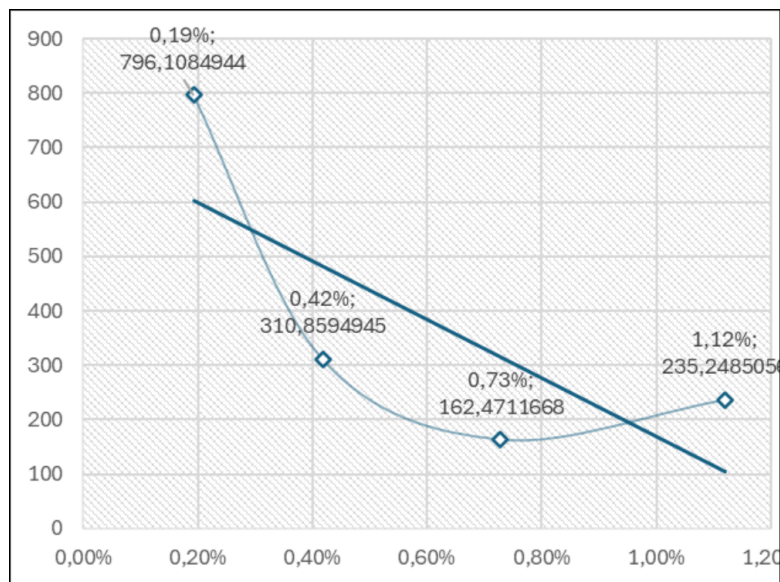
**Figur 4.10:** Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i saturerad modifierad lågsulfat CNC

Kurvorna för den högsta koncentrationen är ojämn och jämnar ut sig tills den lägsta koncentrationen där den blir lika jämn som de icke modifierade proverna. Sulfathalten följer samma trend som den modifierade som de övriga proverna om än förskjutet åt höger jämfört med avsnitt 4.2.

## 4.3.3 Halvsaturerad Högsulfat CNC



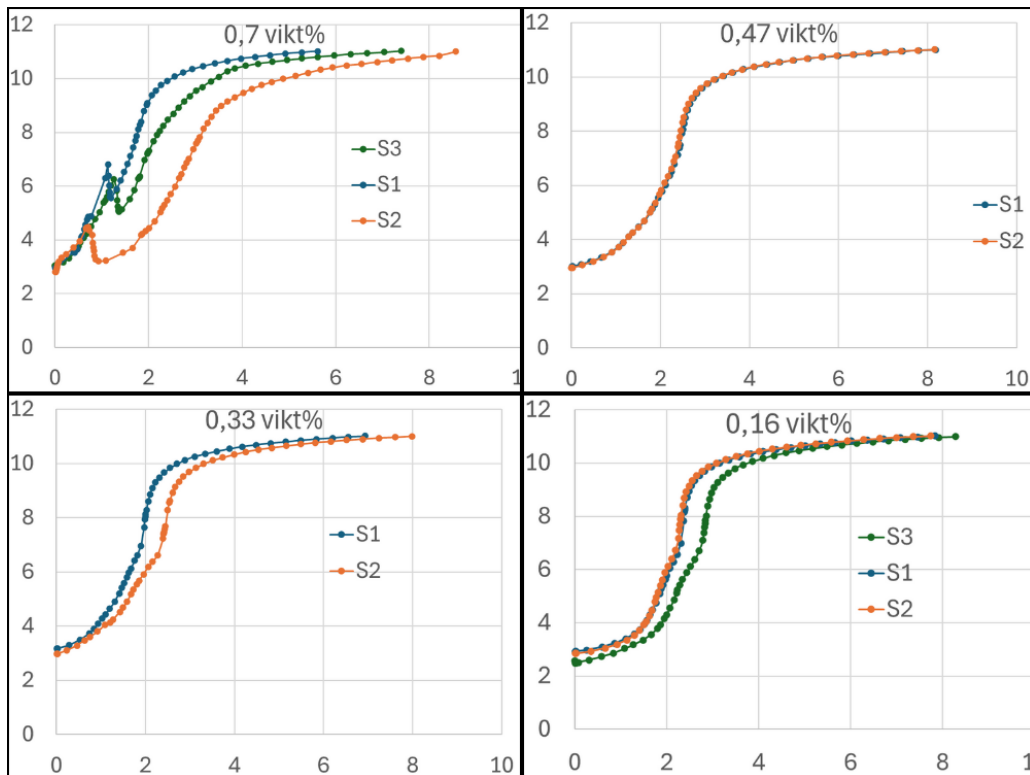
**Figur 4.11:** Titreringskurvor för halvsaturerad modifierad högsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH



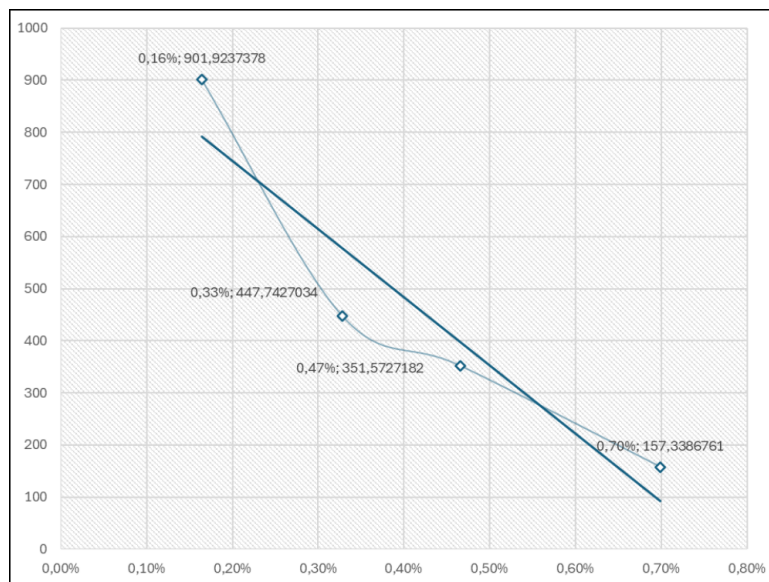
**Figur 4.12:** Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i halvsaturerad modifierad högsulfat CNC

De två kurvorna med de högsta koncentrationerna är ojämna likt de tidigare kurvorna i Figurerna 4.7 och 4.10. Kurvorna med lägre koncentrationer har mycket jämnare kurvor. Sulfathaltskurvan följer de tidigare om än mindre förskjuten än Figur 4.8.

## 4.3.4 Halvsaturerad Lågsulfat CNC



**Figur 4.13:** Titreringskurvor för halvsaturerad modifierad lågsulfat CNC med skiljande koncentrationer, x-axel: volym NaOH i ml, y-axel: pH



**Figur 4.14:** Ändring av sulfathalt beroende på koncentration CNC i halvsaturerad modifierad lågsulfat CNC

I Figur 4.13 kan man se att kurvorna blir mer regelbundna än i de övriga försöken men detta beror på att man titrerar på lägre koncentrationer. I Figur 4.14 där man kan se att sulfathalten inte liknar resultatet för de föregående, detta är på grund av att det är mycket mindre skillnad mellan koncentrationer vilket innebär att en liten avvikelse syns mycket mer. Man ser endast

att resultatet går neråt och inte uppåt som i de övriga proven. Detta beror på titrering på lägre koncentrationer vilket inte tillåter att man får en helhetsbild och kan se om alla prov har likadana resultat och tendenser.

# 5 Diskussion

## 5.1 Tolkning av resultat

Kurvan för sulfathalt (se Figur 4.1) visade ingenting tydligt och man kan därför misstänka att försöket misslyckades eller att resultaten inte är pålitliga. Det skulle därför vara positivt att göra om försöket i del 4.1 då resultaten i denna rapport inte verkar vara sammanhängande med tidigare forskning.

I alla prover kan det anmärkas att sulfathalten inte är linjär i förhållande till koncentrationen. Detta kan i sin tur innebära att det finns en punkt där koncentrationen i lösningen blir tillräckligt låg att CNC molekylerna släpper varandra och på detta sätt kan man komma åt fler sulfatgrupper som man titrerar på. Man kan anmärka på att de allra flest prover som har tillräcklig hög koncentration har ett gupp där sulfathalten går upp för att sedan förmodligen gå ner igen som i figur 4.4, man kan dock inte se detta beteende i några andra prover då koncentrationerna inte var tillräckligt höga.

Därför inser man i senare del av studien att det skulle vara positivt om man valde att anteckna pH för proverna innan titrering, eftersom det skulle kunna hjälpa oss tolka vad som har skett under titreringen.

### 5.1.1 Modifierad CNC

Den modifierade CNC fick en högre torrhalt än motsvarande CNC koncentration utan modifiering. Detta kan bero på att azetidiniumssalt är polärt och kan dra åt sig vatten som blir bundet och gelerar. Visuellt kunde man se en skillnad mellan den modifierade och omodifierade CNC både innan och efter torkning. En annan aspekt var vid modifikationen att lösningen blev grynig direkt vid kontakt med azetidiniumssalt

## 5.2 Felkällor

CNC lösningen som användes stod framme i rumstemperatur under tiden som experimenten pågick, dock borde det inte påverka resultatet av studien. Eftersom mycket av högsulfat CNC lösningen försvann under dialysen behövde man blanda en ny som man kunde modifiera. Detta resulterade i att man inte visste vilken vikt% som lösningen var innan modifiering. Därför finns risken att modifieringen som skulle vara saturerad med azetidiniumssalt inte alls var det.

I försöket där högsulfat CNC värmdes upp för att bilda lågsulfat CNC i Figur 4.1 finns det en del oklarheter kring vad som hände vid 10 minuters provet eftersom alla proven i triplikaten har hamnat långt isär. En förklaring till detta kan vara att hela vätskan inte hann värmas upp och provet blev på detta sätt instabilt alternativt att behållarna som proven överfördes till inte var helt rena och provet blev kontaminerat. Detta skulle vara den mest troliga orsaken eftersom T10 provet titrerades med högre volymer desto längre tid som gick från överföringen till behållaren, man kan därför spekulera om att det kunde ha pågått en kemisk reaktion i bägaren som inte var planerad. Alternativt kan det hända att provet redan hade värmts vilket innebar att en förändring inte kunde observeras. Tref i detta prov späddes inte tillsammans vilket den i retrospekt borde ha gjort. Det antogs att förändringen skulle bli linjär vilket det inte var och därför kan man inte jämföra sulfathalten med ett prov som har en torrhalt på 1,05 vikt% och ett på 0,64 vikt% och förvänta sig sammanhängande resultat.

I fallet med den modifierade CNC lösningen (se 4.3) där titreringskurvorna inte såg likadana ut kan fallet vara att provet togs ut utan sonikering och därför kunde det finnas skillnader i kompositionen vid olika höjder av lösningen, dvs provet som var 15 g sonikerades men det stora provet sonikerades inte innan man tog ut prov för att dela upp till mindre burkar. För

att kunna förbättra resultaten i kommande försök skulle det vara bra att sonikera proven innan man tar ut dessa och väga upp proven i burkarna i rask takt för att undvika att lösningen agglomererar, särskilt vid prov som har en högre koncentration CNC där man ser tendenserna att inte ha likadana kurvor som mest.

I vissa fall blev torrhalterna ojämna. I detta kunde man se ett mönster: att det hände när petriskålar som var väldigt små användes. Detta kunde orsaka att lite av lösningen spilldes eller att man var tvungen att använda mindre mängd lösning vilket leder till ett mindre noggrant resultat eftersom mätosäkerheten blir större vid små mängder av lösning i petriskålarna.

### 5.3 Framtida forskning

Eftersom man i resultaten har anmärkt på att sulfathalten i både modifierad och omodifierad CNC inte är linjär utan det verkar finnas en punkt där koncentrationen börjar gå uppåt efter att har haft nedåtgående tendens, verkar det finnas ett behov av att forska på fler närliggande koncentrationer för att kunna bestämma vid vilken koncentration CNC detta fenomen sker.

Ett annat alternativ är att undersöka geleringen när CNC modifieras med azetidiniumssalt, exempelvis testa fler koncentrationer eller olika salter.

## 6 Slutsats

Desto lägre koncentration av CNC i lösningen desto fler sulfatgrupper släpper vid titrering eftersom man kan komma åt dessa. Den förändringen är dock inte linjär man kommer till en punkt i koncentration där sulfatkoncentrationen börjar öka igen från att ha gått neråt. Detta kan bero på att vid en viss punkt blir motsatta krafter till de intermolekylära krafterna starkare och på så sätt släpps fler sulfatgrupper från CNC molekylen. Att det finns en punkt då sulfathalten åter går upp har konstaterats i nästan alla prover. Att den sedan går ner igen har endast observerats hos ett av proven. Man kan konstatera att det finns en regelbundenhet hos beteendet av CNC som inte är linjär, vidare forskning krävs för att konstatera vad som händer vid koncentrationen där sulfathalten börjar åter öka.

Azetidiniumsaltet påverkar CNCn så att den får en högre torrhalt genom att den gelerar och binder till något av föreningarna i lösningen. Den högre sulfathalten hos den modifierade CNC kan bero på att azetidiniumsaltet föredras av CNCn och binder till molekylen och sulfatgrupperna släpper i högre grad jämfört med den icke modifierade.

# Litteraturförteckning

- [1] Eero Kontturi, Päivi Laaksonen, Markus B. Linder, Nonappa, André H. Gröschel, Orlando J. Rojas, and Olli Ikkala. Advanced materials through assembly of nanocelluloses. *Advanced Materials*, 30(24):1703779, 2018. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201703779>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201703779>.
- [2] Gwendoline Delepierre, Oriana M. Vanderfleet, Elina Niinivaara, Behzad Zakani, and Emily D. Cranston. Benchmarking cellulose nanocrystals part ii: New industrially produced materials. *Langmuir*, 37(28):8393–8409, 2021. doi: [10.1021/acs.langmuir.1c00550](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00550). URL <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00550>. PMID: 34250804.
- [3] Hu Tu, Mengxiang Zhu, Bo Duan, and Lina Zhang. Recent progress in high-strength and robust regenerated cellulose materials. *Advanced Materials*, 2020. doi: [10.1002/adma.202000682](https://doi.org/10.1002/adma.202000682).
- [4] Stephanie A. Kedzior, Heera S. Marway, and Emily D. Cranston. Tailoring cellulose nanocrystal and surfactant behavior in miniemulsion polymerization. *Macromolecules*, 2017. doi: [10.1021/acs.macromol.7b00516](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00516).
- [5] Rui M. A. Domingues, Manuela E. Gomes, and Rui L. Reis. The potential of cellulose nanocrystals in tissue engineering strategies. *Biomacromolecules*, 2014. doi: [10.1021/bm500524s](https://doi.org/10.1021/bm500524s).
- [6] Feng Jiang, Alan R. Esker, and Maren Roman. Acid-catalyzed and solvolytic desulfation of h<sub>2</sub>so<sub>4</sub>-hydrolyzed cellulose nanocrystals. *Langmuir*, 2010. doi: [10.1021/la1028405](https://doi.org/10.1021/la1028405).
- [7] Ivy Gan and W. S. Chow. Synthesis of phosphoric acid-treated sugarcane bagasse cellulose nanocrystal and its thermal properties enhancement for poly(lactic acid) nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2018. doi: [10.1177/0892705718772866](https://doi.org/10.1177/0892705718772866).
- [8] Karin Sahlin, Lilian Forsgren, Tobias Moberg, Diana Bernin, Mikael Rigdahl, and Gunnar Westman. Surface treatment of cellulose nanocrystals (cnc): Effects on dispersion rheology. *Cellulose*, 2017. doi: [10.1007/s10570-017-1582-5](https://doi.org/10.1007/s10570-017-1582-5).
- [9] Ana Raquel Madureira, Tuğba Atatoprak, Duygu Çabuk, Flávia Sousa, Robert C. Pullar, and Manuela Pintado. Extraction and characterisation of cellulose nanocrystals from pineapple peel. *International Journal of Food Studies*, 2018. doi: [10.7455/ijfs.v7i1.389](https://doi.org/10.7455/ijfs.v7i1.389).
- [10] Erin Koos and Norbert Willenbacher. Capillary forces in suspension rheology. *Science*, 2011. doi: [10.1126/science.1199243](https://doi.org/10.1126/science.1199243).
- [11] Carlos Lange-Bassani, Jean-Michel Herri, Ana Cameirão, Rigoberto E. M. Morales, and Amadeu K. Sum. Defining a slurry phase map for gas hydrate management in multiphase flow systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021. doi: [10.1021/acs.iecr.1c02925](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02925).
- [12] Elizabeth Brown, Mohamed A. Abdelwahab, Oscar Valerio, Manjusri Misra, and Amar K. Mohanty. In situ cellulose nanocrystal-reinforced glycerol-based biopolyester for enhancing poly(lactic acid) biocomposites. *Acs Omega*, 2018. doi: [10.1021/acsomega.8b00056](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00056).

- [13] Abdelhaq Benkaddour, Eyup Can Demir, Nicole C Jankovic, Chun Il Kim, Mark T. McDermott, and Cagri Ayranci. A hydrophobic coating on cellulose nanocrystals improves the mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. *Journal of Composite Materials*, 2022. doi: 10.1177/00219983221075418.
- [14] Julia M. Antoniw, Madeleine T. Hallman, Michael V. Kiriakou, Timothy Morse, and Emily D. Cranston. Colloidal stability window for carboxylated cellulose nanocrystals: Considerations for handling, characterization, and formulation. *Langmuir*, 2023. doi: 10.1021/acs.langmuir.3c00319.
- [15] Yuzhu Liu and Laurent M. Matuana. Surface texture and barrier performance of poly(lactic acid)–cellulose nanocrystal extruded-cast films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019. doi: 10.1002/app.47594.
- [16] Mikaela Börjesson, Karin Sahlin, Diana Bernin, and Gunnar Westman. Increased thermal stability of nanocellulose composites by functionalization of the sulfate groups on cellulose nanocrystals with azetidinium ions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017. doi: 10.1002/app.45963.
- [17] Agata Bakalarz-Jeziorna, Jan Heliński, and B. Krawiecka. Synthesis of multifunctionalized phosphonic acid esters via opening of oxiranes and azetidinium salts with phosphoryl-substituted carbanions. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1*, 2001. doi: 10.1039/b009720i.
- [18] Bernheim-Groswasser, Anne and Zana, and Raoul and Talmon, Yeshayahu. Sphere-to-cylinder transition in aqueous micellar solution of a dimeric (gemini) surfactant. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000. doi: 10.1021/jp994301a.
- [19] Eren Kushan and Erkan Şenses. Thermoresponsive and injectable composite hydrogels of cellulose nanocrystals and pluronic f127. *Acs Applied Bio Materials*, 2021. doi: 10.1021/acsabm.1c00046.
- [20] Beck, Stephanie. Méthot, Myriam. Bouchard, Jean. General procedure for determining cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration. *Cellulose*, 2015. doi: 10.1007/s10570-014-0513-y.



**CHALMERS**