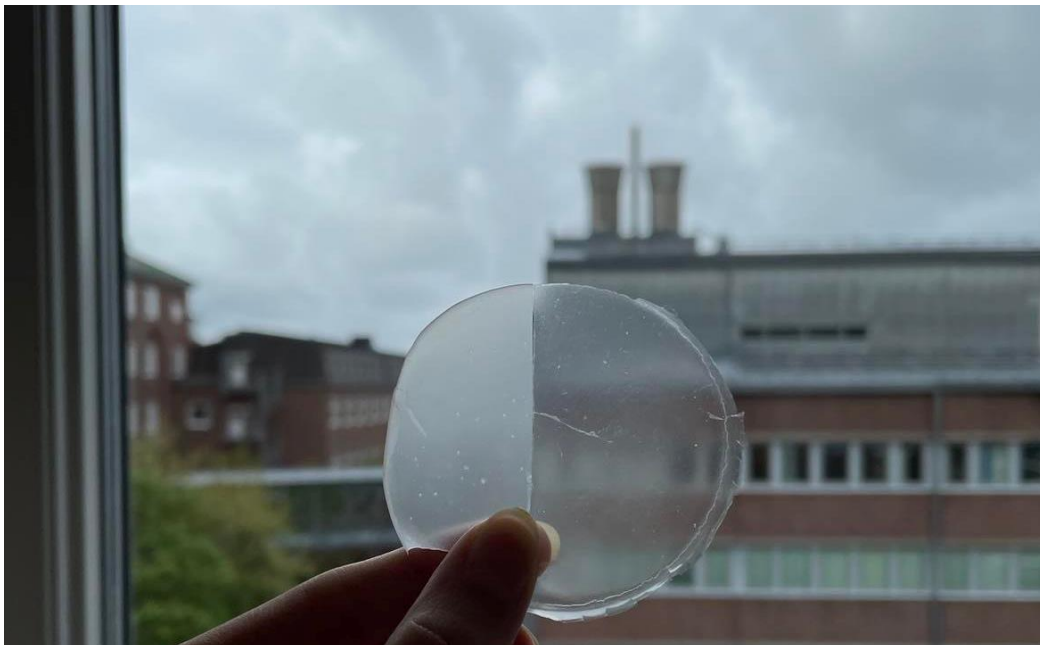


Syntes av nanokristallin cellulosa filmer med additiv

*Förbättrade egenskaper av nanocellulosa filmer för mer
hållbarsförpackningsmaterial*



Examensarbete VT 2022-Kemiteknik

Författare: Nezha Alassadi

Hadia Alhafar

Abstract

Cellulose is a biomaterial that is environmentally friendly. It can be used as a replacement material for fossil-based plastic packaging. The purpose of this project is to improve the properties of nanocellulose crystalline films by using different additives. In this project, different films were made of nanocellulose crystalline where each film was mixed with a certain additive with the aim of changing the mechanical properties of the film by making it less soluble in water and more flexible. Additives were triethanolamine, glycerol ester with excess of acetic acid and other one with deficit of acetic acid.

CNC films were evaluated using various methods and machines. The result showed that the CNC film with glycerol ester with deficit of acetic acid was the most hydrophobic film since the additive might have bound to the hydrophilic part of the CNC structure. However, this film did not become flexible due to the additive being crosslinked to the CNC structure. Triethanolamine impairs the hydrophobicity of the CNC film because it has a high water solubility. Though, it increases the flexibility of the film as it contributes to the FCC structure with a close-packed plane.

Innehållsförteckning

1. Introduktion.....	4
2. Bakgrund.....	5
2.1 Cellulosananokristaller, CNC.....	5
2.2 Nanocelluloskristaller i förpackningar.....	5
2.3 Gjutning av nanocellulosafilmer från vattenhaltigvätska.....	6
2.4 Glycerolester.....	6
2.5 Trietanolamin.....	7
3. Metod.....	8
3.1 Syntyes av glycerolester.....	8
3.2 Tillverkning av CNC suspensionen.....	8
3.2.1 Syrahydrolys av cellulosaamaterial.....	8
3.2.2 Centrifugering av suspensionen.....	8
3.2.3 Dialys av CNC.....	8
3.2.4 Sonikering av CNC.....	8
3.3 CNC-film med additiv.....	9
3.4 karaktärisering av CNC-filmen.....	9
3.4.1 FTIR.....	9
3.4.2 Sulfat innehåll i CNC.....	9
3.5 Utvärdering av CNC-filmen.....	10
3.5.1 dragprov test.....	10
3.5.2 kontaktvinkel.....	10
3.5.3 Vattenabsorption test.....	11
4. Resultat och diskussion.....	12
4.1 Titration av CNC med NaOH.....	12
4.2 FTIR.....	12
4.3 Vattentålighet.....	13
4.4 Dragprov test.....	14
5. Slutsats.....	15
6. Experiment.....	16
6.1 Lab 1. Framställning av solketal.....	16
6.2 Lab 2. Syntes av glycerolester med överskott ättiksyra.....	16
6.3 Lab 3. Syntes av glycerolester med underskott ättiksyra.....	16
6.4 Lab 4. Kromatografering av glycerolester.....	17
6.5 Lab 5. Tillverkning av 64 vikts % svavelsyra.....	17
6.6 Lab 6. Tillverkning av CNC suspension.....	17
6.7 Lab 7. Tillverkning av CNC-film med additiv	17

Referenser

Appendix

1. Introduktion

Plast är en viktig produkt som konsumeras i stor mängd i olika område och av alla åldrar, eftersom den har många funktioner som uppfyller samhällets behov. Plastanvändning ökar i hela världen vilket beror på plastens egenskaper och pris. Men detta påverkar miljön på ett negativt sätt framför allt när den inte återvinnas och hamnar i naturen. Plastförpackning utgör den dominerande användning av plast, då den står för 42% av plastanvändning år 2016. Fossilbaserad plastförpackningen är en icke-hållbar produkt eftersom den har en kort livslängd och det tar lång tid att bli av med den, vilket leder till stor mängd av avfall (Ritchie, 2018). Därför behövs det ett alternativt material som är miljövänligt och uppnår plastförpackning funktion.

Cellulosa har visat sig vara en miljövänlig råvara som används inom olika område. Till exempel för tillverkning av papper, kartong och andra produkter. Den är en biopolymer som består av långa polymerkedjor som sitter i ordnad struktur, i nano- eller mikrofibrer. Kristallin nanocellulosa, CNC, bildas genom syrahydrolys av cellulosa. CNC kan formas till gel, filmer eller pulver. CNC form och mekaniska egenskaper påverkas av vilket additiv som tillsätts samt hur CNC-film torkas (Yaowen et al., 2021).

Att använda ett naturligt material som kan lösa sig i naturen och fylla upp kraven för att ersätta fossilbaserad plastförpackning är syftet med detta studie. Ren cellulosa är inte kvalificerad att ersätta dagens plastförpackning, fast vid tillsättning av en additiv kan egenskaperna förbättras vilket medverkar till det önskade resultatet. De önskade egenskaperna är bland annat att göra CNC-filmen mindre löslig i vatten, det vill säga mer hydrofob, och att öka filmens flexibilitet. Effekten av glycerolester och trietanolamin på CNC studeras i det här projektet.

2. Bakgrund

2.1 Cellulosananokristaller, CNC

Cellulosananokristaller, CNC, har nanometriska dimensioner, dessa partiklar är stavformade och kristallina. Den vanligaste beredningsmetoden för att tillverka CNC är mineralsyrahydrolys av den naturliga polymeren, cellulosa. Under processen bryts de amorfa celluloserregionerna och det blir mindre tillgängliga kristallina delar (Abitbol et al, 2014). CNC har blivit ett intressant material för olika applikationer tack vare sina kemiska, mekaniska, reologiska och optiska egenskaper (George, 2015). Baserat på ett flertal observationer och modelleringsarbete har det konstaterats att ytorna på nanocellulosa är inte lika (se bild 1). Det har föreslagits att en yta och några kristallina planer är hydrofoba enligt diffraktionstekniker. Den hydrofoba kristallina planen är mindre reaktiv, vilket betyder att modifieringen inte sker lika enkel som andra planer på grund av den omfattande vätebindning som äger rum. Däremot dominerar van der Waals interaktion i en kristallin eftersom interaktionen sker mellan cellulosakedjorna, vilket leder till låg löslighet i vatten (Capron et al. 2017). De hydrofila nanokristallerna kan ytfunktionaliseras för att möta olika önskade krav, såsom utveckling av högpresterande nanokompositer, med hjälp av hydrofoba polymermatriser (George, 2015).

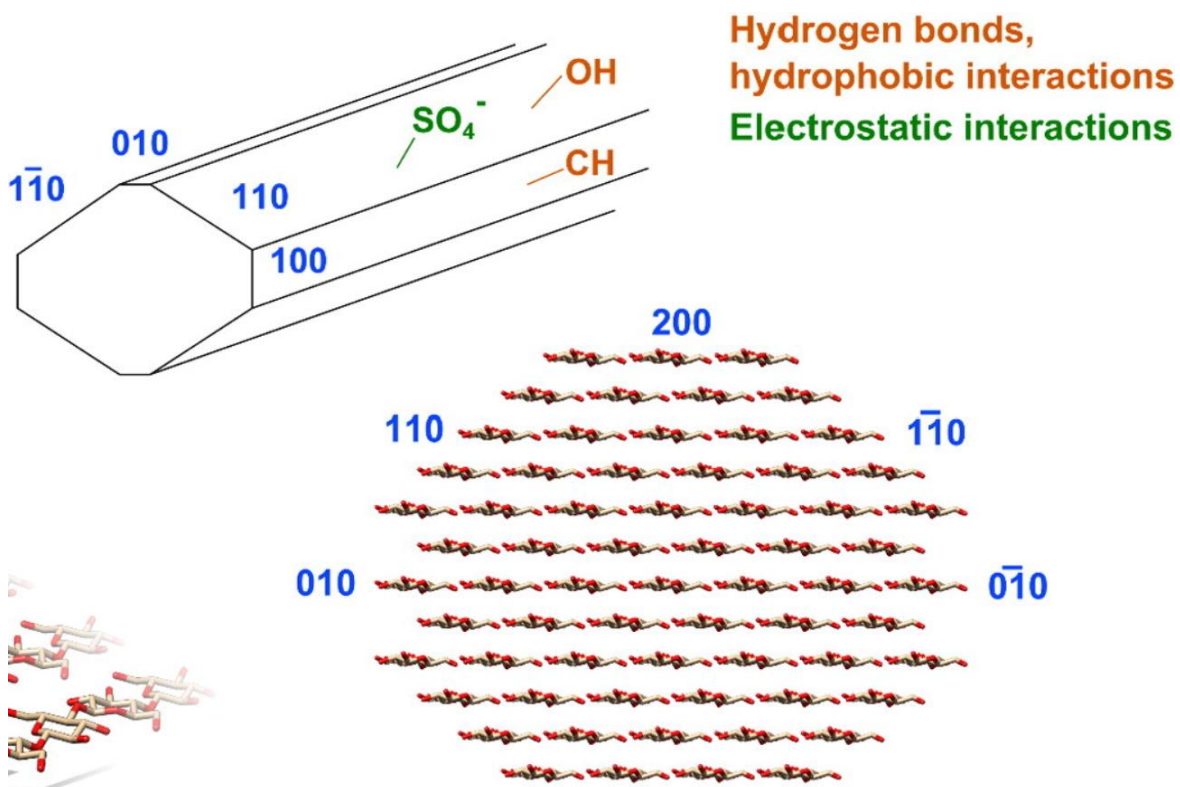


Bild 1. Hur CNC kristallina ytorna ser ut och vilka interaktioner gäller (Capron et al. 2017).

2.2 Nanocelluloskristaller i förpackningar

Att använda nanocelluloskristaller i förpackningar har många fördelar. Den används som ersättningsmaterial för fossilbaserade material som är inte miljövänliga och nedbrytbara. Eftersom cellulosa är ett mycket miljövänligt material som är lätt att nedbryta och är helt förnybart. Det är inte bara den miljöaspekten som gör CNC ett intressant material, utan det har mekaniska egenskaper som

gör ett utmaning krav för olika applikationer. De individuella kristallerna av nanocellulosa uppvisar elasticitetsmodul och brotthållfasthetsegenskaper som är bland de högst listade, per massenhet, för vanliga material. Dessutom som ett resultat av omfattande vätebindning och hög densitet kan draghållfastheten hos nanocellulosa tunna filmer nå värden som närmar sig de för metaller och avancerade syntetiska polymermaterial (Martin et al, 2017).

I många applikationer är det viktigt att förpackningsmaterial uppvisar motstånd mot vattenlösningar. För cellulosabaserade filmer är flytande vatten en utmanande vätska. Detta är på grund av att det har potential att invadera och ersätta vätebindningar som förbinder intilliggande cellulosaytor i filmen. Som följd av detta fokuserar forskaren på att minska vattenvätbarheten hos de nanocellulosabaserade barriärfilmerna. Eftersom att uppnå ett tätt lager utan stora porer räcker inte för att hindra penetration av vattenhaltiga vätskor vattenhaltigvätska (Martin et al, 2017).

2.3 Gjutning av nanocellulosa filmer från vattenhaltigvätska

I det här projektet gjuts nanocellulosa filmer från vattenhaltigvätska. Där blandas nanocellulosan med vatten och bildar en suspension som sedan kan indunsta. Under torkning av suspensionen tillåter vatten starka vätebindningar att ta plats mellan cellulosanopartiklar vilket är en bra fördel med gjutning av nanocellulosafilmer från vattenhaltigvätska (Martin et al, 2017).

2.4 Glycerolester

Glycerolester används som mjukgörare, smörjmedel, skumdämpare och processhjälpmedel. Den är oftast en oljig vätska som har en hydrofob del och en hydrofil del, detta är på grund av den funktionella ester gruppen som har en hydrofil ände och fettsyran som ger den hydrofoba egenskapen. Glycerol har tre hydroxylgrupper (OH) som kan bli en ester när det reagerar med en, två eller tre fettsyror, vilket leder till formning av monoglycerides, diglycerides eller triglycerides. Därför har fettsyran stor effekt på glycerolesters form. Det finns mer än 300 olika fettsyror, men de vanligaste är de som består av 2-18 kolatomer. Fettsyran som används i detta studie är monokarboxylsyran, ättiksyra (CH₃COOH) som består av två kolatomer. Därmed bildas produkten monoacetin isomer (se bild 2), där strukturen på molekylerna varierar beroende på syntesmetoden (Keogh, et al. 2019). I syntes process av glycerolderivat används katalysator för att öka reaktionshastigheten och produktsutbytet, därför används DCC som katalysator i denna process. DCC är en förkortning för dicyklohexylcarbodiimid som används mest i organisk syntes, speciellt för formning av amidbindningar och framställning av aktiva estrar av föreningar som innehåller karboxylsyra. Vid framställning av aktiv ester hydratiserar DCC och bildas fällningen DCU (dicyklohexylurea) som avlägsnas genom filterering (Hermanson, 2013).

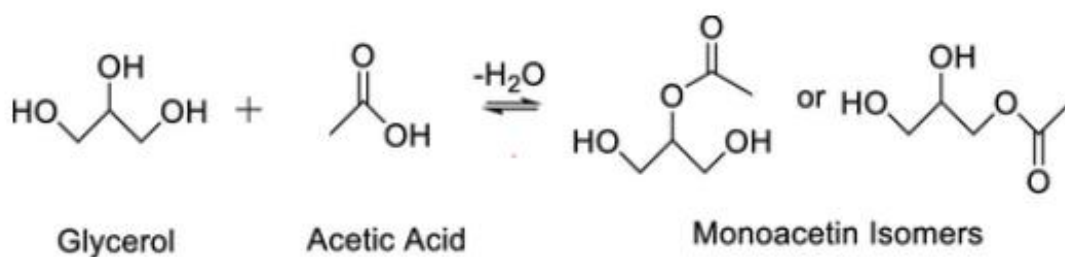


Bild 2. Reaktion av glyserol och ättiksyra som bildar glycerolester (Hermansson, 2013)

2.3 Trietanolamin

Trietanolamin ($C_6H_{15}NO_3$) har förkortningen (TEOA), den är en viskös oljig organisk vätska som är en tertiär aminförening. TEOA är mest löslig i vatten, metanol och aceton, vatten löslighet ligger på 100 g/L i rumstemperatur. Den används mest som en buffert och ett ytaktivt ämne, vilket betyder att det minskar ytspänningen och ökar spridnings och vätningssegenskaper. Därmed förhindrar trietanolamin separationen av emulsioner eller utfällning av en förening ur lösning. TEOA har andra användningsområde i industrier, bland annat tätningkemikalier, cement, korrosion inhibitor och antikalkmedel och smörjmedel (Pubchem, 2022).

3. Metod

3.1 Syntes av Glycerolester

Syntes process påverkar glycerolester struktur, därför framställdes glycerolester två gånger på olika sätt. Ordningen på material tillsättning ändrades vid den första och andra metoden, samt olika mängder ättiksyra användes. Produktens renhet, struktur och konfiguration kontrollerades genom kärnmagnetisk resonansspektroskopi (NMR). NMR spektroskopi detekterar atomkärnor eftersom de är elektriskt laddade. När de placeras i ett starkt magnetfält med radiofrekvensvågor sker energiöverföring från lägre till högre energinivåer. Vid absorption av energin formas radiofrekvens som föreställer kärntypen och kärnans kemiska miljö. Vid samma frekvens sker emission av energi när kärnan återvänder till sin basposition, denna energiöverföring omvandlas till NMR-spektrum (Singh, 2022).

3.2 Tillverkning av CNC suspensionen

Tillverkning av CNC suspensionen genomgår olika steg där olika processer är involverade.

3.2.1 Syrahydrolys av cellulosamaterial

I det här projektet används mikrokristallincellulosa, MCC som cellulosamaterial. MCC bryts ned genom en syrahydrolys process. Under processen minskar polymerisationsgrad av cellulosamolekylen och cellulosans kristallina struktur förstörs. Vid tillsats av Svavelsyra med 64 vikts %, hydrolyseras cellulosan till glukos, där P-1,4-glukosidbindningarna i en cellulosakedjas molekyl delas vid närvaro av vatten. Vattenmolekyler ger fragment med kortare kedjelängder samt en aldehydgrupp med reducerande kraft bildas som en ändgrupp av kedjemolekylen (Fan et al,1987).

3.2.2 Centrifugering av suspensionen

För att rena upp suspensionen från biprodukter och separera den från ofullständigt hydrolyserade fasta cellulosarester centrifugeras den under 15 minuter vid 4300 rpm. Vid centrifugering går tätare partiklar till botten av centrifugröret och de lättare partiklar flyter mot toppen.

3.2.3 Dialys av CNC

Överskott svavelsyra från CNC tvättas bort genom dialys av CNC suspension. Först klipps dialysmembranet (MWCO: 12–14000 g/mol), till en viss längd som är anpassad för suspensionens mängd. För cirka 1 liter suspensionen behövs cirka 70 cm dialysmembran. För att göra dialysmembranet mjukare läggs det i avjoniserat vatten i 15 minuter. Efter det knyts dialysmembranet i ena änden. CNC suspension tillsätts och den andra änden knyts. Dialysvattnet byts varje timme under första eftermiddagens dialys. Konduktiviteten mäts innan vattnet byts och dialystuberna vänds runt. Dialysen avbrytas när konduktiviteten är mindre än 5 μ S. Innan konduktiviteten når det här värdet bytas vattnet många gånger under olika tider samt konduktiviteten mäts och plottas i ett diagram.

3.2.4 Sonikering av CNC

Sonikering är en process som agiterar partiklar i ett prov och bryter intermolekylära interaktioner. CNC suspension sonikeras med ett sonikator, där läggs suspensionen i plastbehållare och sonikeras 2–3 x 5 minuter med amplituden 40%. För att sulfatgrupperna på CNC ytan inte ska hydrolyseras bort på grund av värme läggs plastbehållaren i en bägare fylld

med kolsyreis. Sulfatgrupperna på ytan ger en suspension av CNC i vatten och en elektrostatisk stabilisering. Om dessa sulfatgrupper försvinner kan CNC klumpa sig och bilda aggregat.

3.3 CNC-film med additiv

Olika CNC-filmer tillverkas av 2 vikts % CNC suspension. Till varje film adderas en typ av additiv med en viss koncentration, där varje additiv har sin egen påverkan på CNC-filmens mekaniska egenskaper. Additiv som används är trietanolamin (TEOA), glycerolester med överskott ättiksyra (Glyester 1) och glycerolester med underskott ättiksyra (Glyester 2).

3.4 Karaktärisering av CNC-filmer

3.4.1 FTIR

Fourier transform infraröd spektroskopi, (FTIR), används för att identifiera organiska, oorganiska och polymera ämnen genom infrarött ljus (se bild 3). När en molekyl absorberar infraröd strålning ändras det karakteristiska mönstret som indikeras på grund av förändringen i materialsammansättningen. En infraröd strålning på ca $10000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ skickas genom provet som sedan absorberas i olika mängder beroende på molekylens typ. Den absorberande strålningen omvandlas av provet till vibrations- eller rotationsenergi, vilken upptäckas av detektorn. Signalen förstärks och transformeras till ett digitalt spektrum från $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ av A/D omvandlaren. Spektrumet representerar provernas molekylära fingeravtryck som är unikt för varje molekyl (Sen, 2021).



Bild 3. FTIR apparatur för kemisk identifiering karaktäriserar en CNC-film

3.4.2 Sulfat innehåll i CNC

Sulfatgrupp innehåll reflekterar ytladdningen av CNC och karaktäriserar CNC egenskaper. Därför används konduktometrisk titrering för att kvantifiera sulfatgrupp innehåll. Två lösningar förberedas genom att blanda 5 g CNC suspension, 15 ml avjoniserat vatten och 40 ml (1 M) NaCl. Endast den första lösningen sonikeras 2×5 min med 40% amplitud för att jämföra sulfat innehåll mellan icke-sonikerad och sonikerad CNC lösning. Lösningarna titreras med hjälp av en kalibrerad lösning av NaOH genom en automatisk titreringutrustning. Konduktivitet, pH och NaOH volymvärdena registreras i datan och plottas konduktivitetvärdena mot tillsatt natriumhydroxid volym (Abitbol, Kloser, Gray, 2013).

3.5 Utvärdering av CNC-film

Additiver påverkar CNC-film egenskaper. För att utvärdera egenskaperna genomförs dragprovtest och kontaktvinkelmätning på filmerna.

3.5.1 Dragprov test

För varenda film görs 6 rektangulära samplar (4x0,5 cm) för att få ett genomsnittligt resultat. Samplet grips i båda ändarna av apparaten för att långsamt dras tills det spricker (se bild 4). Då mäter apparaten den erforderliga kraften som behövs för att bryta provet och hur mycket provet utsträcker sig eller töjs. Detta test skapar ett så kallat spännings-töjnings diagram (stress-strain diagram) som mäter bland annat draghållfasthet för CNC-filmen (Saba, Sultan, Jawaid,2019).

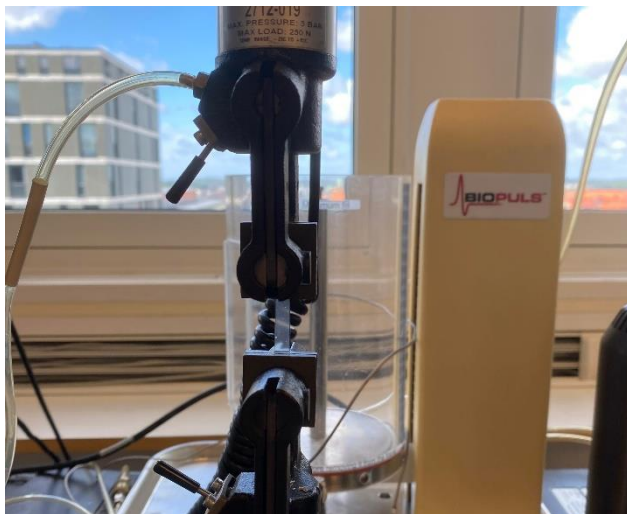


Bild 4. Dragning på en CNC-film med en universell dragtest maskin.

3.5.2 Kontaktvinkel

CNC-films förmåga att absorbera vatten mäts med hjälp av digital elgoniometer som är ett instrument som mäter kontaktvinkel, θ (se bild 5). För att bilda en kontaktvinkel läggs en droppe vätska på en materialyta, där droppen bildar en kupolform på ytan. Kontaktvinkeln blir den vinkeln som bildas mellan ytan och linjen som tangerar kanten på vattendroppen. Ju mer vattendroppen sprider sig på ytan och kupolen blir plattare desto mindre blir kontaktvinkeln. Däremot om kupolen blir högre på grund av att vattendroppen pärlar upp på ytan så blir kontaktvinkeln större. En stabil emulsion inträffar när adsorptionsenergi ökar med högre kontaktvinkel. Partiklar får samma affinitet till båda faserna när kontaktvinkel är på 90° . Materialets ytenergi är de krafter som verkar på vattendroppen från ytan. Kontaktvinkeln uppvisar hur starkt vattendroppen attraheras av krafter på materialets yta. När dessa krafter är starkare än de attraktionskraften som droppen har för sig själv, sprids droppen mycket över ytan. Däremot om materialets ytenergi är inte tillräckligt stark så drar droppen ihop sig till en sfärform. Den matematiska formeln för att mäta kontaktvinkeln uttrycks i Youngs Ekvation: $Y_s = Y_{sl} + Y_l \cos\theta$, där Y_s är fasta ytans ytenergi, Y_{sl} är ytenergi för vätskefasämnen och Y_l är gränsytaens ytenergi (Brighton Science, 2019).

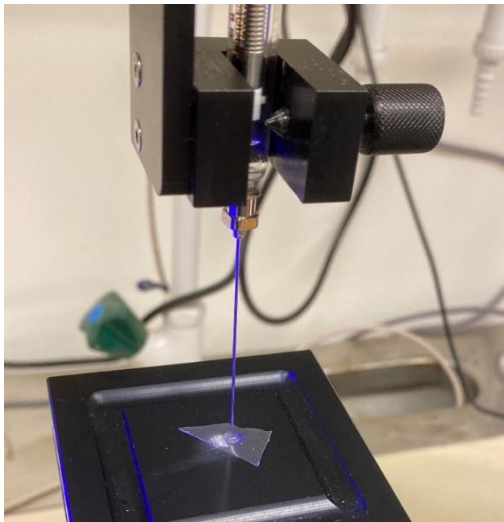


Bild 5. Mätning av kontaktvinkel för en CNC-film med kontaktvinkel elgoniometer

3.5.3 *Vattenabsorption test*

För varje film utförs tre vattenabsorption tester genom att klippa 3 stycke ($2 \times 0,5$ cm) rektangulära prover och väga upp de. Därefter läggs de i vatten bad för 5 min så att vattnet når hela provet från alla håll. Efter blötningen torkas varje prov lätt med ett tork papper för att sedan väga det och beräkna absorptionen. Vattenabsorption är en viktig metod för att utvärdera hydrofobicitet, eftersom det manuella testet speglar verkligheten.

4 Resultat och diskussion

4.1 Konduktometrisk titrering

Konduktometrisk titrering visade att sulfatgrupp innehåll i sonikerad CNC lösning är 0,2925 $\mu\text{mol/g}$, och är 0,3055 $\mu\text{mol/g}$ i icke-sonikerad CNC lösning. Vilket betyder att sonikeringen har inte påverkat sulfatgrupp innehåll. Diagram 1. visar att konduktiviteten minskar när volymen av NaOH ökar, då protonerna associeras med sulfatestergrupperna. Sedan ökar konduktiviteten när alla laddade grupper har neutraliserats. PH värdet ökar och blir mer basisk när volymen av hydroxidjoner ökar. Skärningspunkten mellan konduktivitet grafen och pH grafen sker vid den lägsta konduktivetsvärde (0.268, 0.0985). Då bestäms sulfatgrupp mängd genom ekvivalenspunkten, där natriumhydroxid tillsatt mängd är precis tillräckligt för att helt neutralisera CNC lösningen.

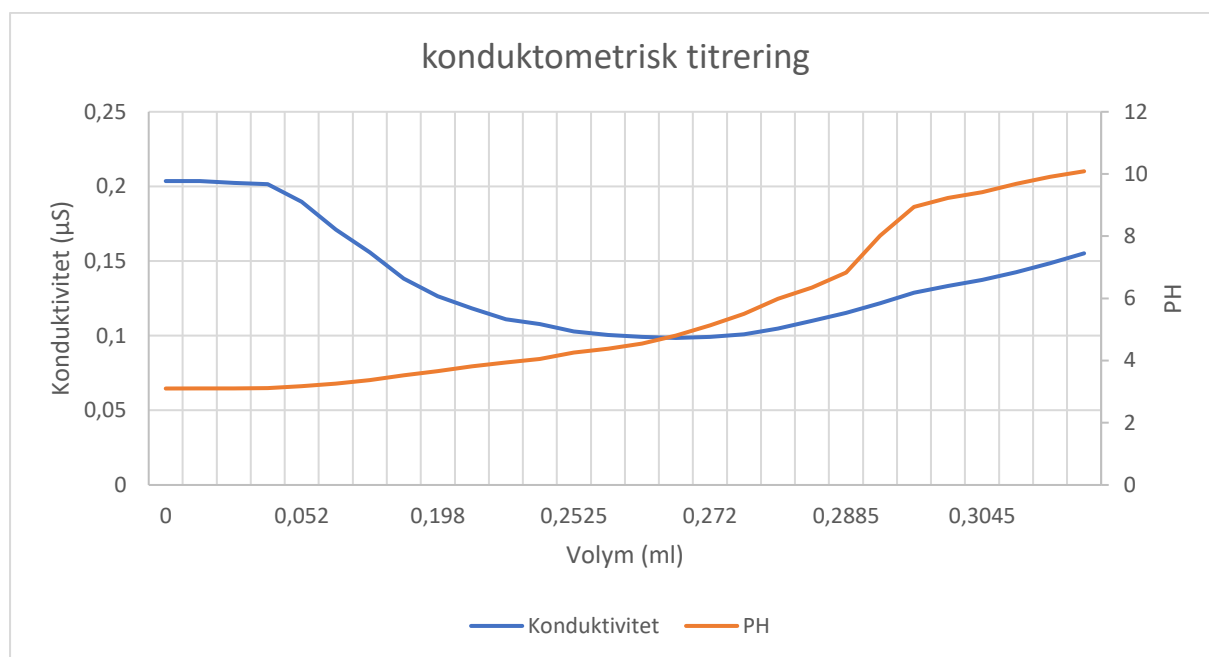


Diagram 1. pH värdet och konduktivitet ändras med ökning av NaOH volym vid konduktometrisk titrering.

4.2 FTIR

I FTIR diagrammet ser vi många toppar i olika bered och intensitet, detta beror på atomernas massa. Nämligen, ju större massa de fästa atomerna har desto lägre frekvens kommer bindningen att absorbera. För att identifiera de kemiska bindningarna används 'Infrared spectroscopy correlation table' som grund för molekylära bindningar data. Diagrammet kan delas i två delar från 4000–1500 cm^{-1} och 1500–400 cm^{-1} , den första delen representerar de funktionella grupper och den andra delen är fingeravtrycksområde. Därmed innehåller den första delen mer värdefulla information som kan hjälpa oss att identifiera de kemiska bindningarna för funktionella grupper. FT-IR-spektrumet för preparerad MCC uppvisade O-H-sträckningsabsorption runt 3326 cm^{-1} , C-H-sträckningsabsorption runt 2900 cm^{-1} och C-O-C-sträckningsabsorption runt 1020 cm^{-1} . Dessa absorptioner överensstämmer med de för den typiska cellulosaryggraden. Det breda OH-sträckande vibrationsbandet i området 3550–3100 cm^{-1} ger betydande information om vätebindningarna. Toppkaraktistiken för vätebindningar från spektra av MCC är bred med hög intensitet. Bredband i denna region med hög intensitet indikerar högre kristallinitet. De unika toppar som ligger mellan 1800–1600 cm^{-1} påvisar olika funktionella grupp. Vid 1730 cm^{-1} finns det en ester C=O i 'CNC+TEA+Glyester 1' graf, en amin N-H observeras runt 1643 cm^{-1} i två grafer 'CNC+TEA' och 'CNC+TEA+Glyester 1' vilket beror på triethanolamin. En topp uppvisas också runt 1643 cm^{-1} i 'CNC+glyester2' graf som misstänkas en ester

C=O. Från 1162–1060 cm^{-1} i fingeravtryckregionen existerar sulfatesterbindningar som medförs av svavelsyrahydrolysen för CNC framställning.

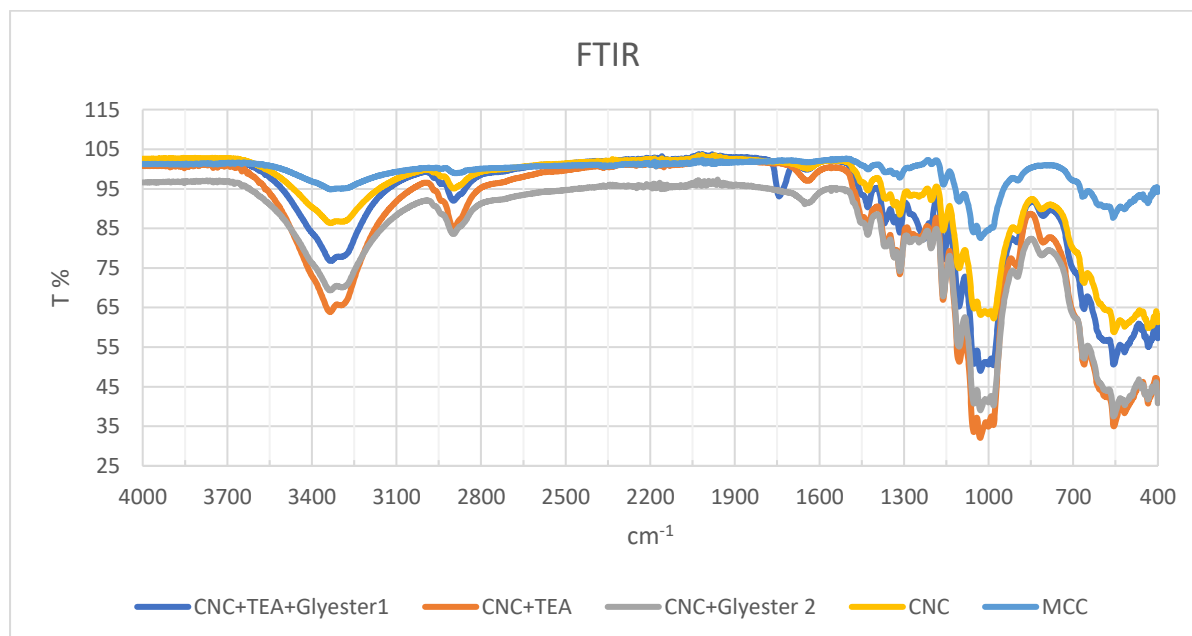


Diagram 2. FTIR test för MCC och fyra olika CNC-filmer

4.3 Vattentålighet

Kontaktvinkel resultat visar att CNC med glycerolester 2 är mest hydrofob (se tabell 1), då är vinkel $81,78^\circ$ är den största vinkeln av de andra filmers vinklar. CNC-filmen med trietanolamin är den minsta hydrofoba filmen, detta kan bero på att trietanolamin är lösligt i vatten. Då ligger lösligheten på (100 g/l) som anses vara ett högt värde. Detta resulterar att CNC-film med trietanolamin och glycerolester 1 bli mindre hydrofob, därmed påverkas glycerolester 1 bedömning om hur mycket hydrofob det är. CNC-film utan additiv har ett medel kontaktvinkel värde som är $62,61^\circ$, anledningen bakom detta värde är att nanokristallin cellulosa har en hydrofob del och en hydrofil del. Vattenabsorption test bekräftar att CNC film med glycerolester 2 är mest hydrofob, eftersom det misstänkas att glycerolester 2 har bundit till den hydrofila delen i cellulosa nanokristallin. Därför är hydrofobicitet högre än de andra filmer, fast van der Waals interaktion som sker mellan cellulosakedjerna fortfarande orsakar hydrofilicitet. CNC-film med trietanolamin har den högsta värde i vattenabsorptionens test som är 290%, detta värde är approximativt $1,8 \times$ (CNC+TEA+glyester 1) värde. Man konstaterar att glycerolester har stor effekt på att minimera vattenabsorptionen, oavsett vilket ester det är i det aktuella fallet. Resultatet för vattenabsorption testet kan förklaras med att CNC-filmen har utsatts för vattenkontakt från alla riktningar. Däremot sker kontaktvinkelmätning endast på den översta planen av CNC-filmen.

Tabell 1. Resultat av vattenabsorptionens test och mätning av kontaktvinkel

Prov	Vattenabsorptionens test (för 5 min) S%	Kontaktvinkel (se bild 6)
CNC	179%	$62,61^\circ$
CNC+TEA	290%	$37,39^\circ$
CNC+TEA+Glyester 1	158,9%	$78,23^\circ$
CNC+Glyester 2	130%	$81,78^\circ$

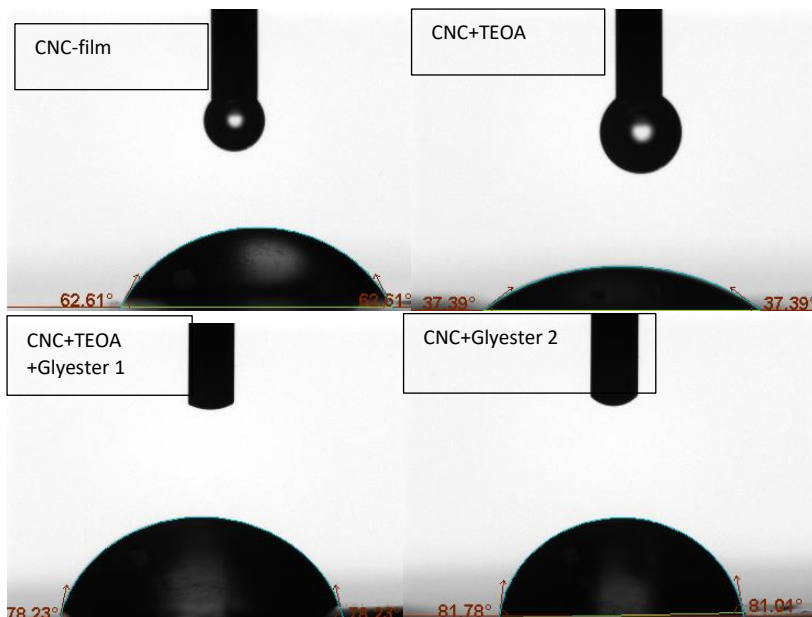


Bild 6. Kontaktvinkel resultat på fyra olika CNC-filmer.

4.4 Dragprov test

Grafen för CNC-filmen med trietanolamin visar hög töjning därmed hög flexibilitet, detta kan vara på grund av att atomer sitter i FCC struktur med riktade bindningar i form av vätebindningar och tätpackade plan där glidningen sker lättast. Man kan komma fram till att trietanolamin är inte tvärbunden till CNC, därför är dislokationsrörelse mellan atomer stor vilket gör att CNC-filmen får mer flexibilitet. Grafen för CNC-filmen med glycerolester 2 har kort brottgräns vilket innebär att filmen är spröd. Det tyder på att glycerolestern kan vara tvärbunden till CNC därmed är strukturen ej tätpackad och dislokationer kan inte röra sig mycket. När det gäller CNC-filmen med trietanolamin och glycerolester 1 kan man säga att CNC-filmen har fått mer flexibilitet när den blandades med dessa additiver. Men just hur dessa additiver har påverkats CNC-filmen kan man inte veta exakt. Möjligtvis skulle glycerolester 1 ha samma påverkan som glycerolester 2 hade på CNC-film, men i och med att den blandades med trietanolamin så blev film inte lika spröd och fick mer flexibilitet.

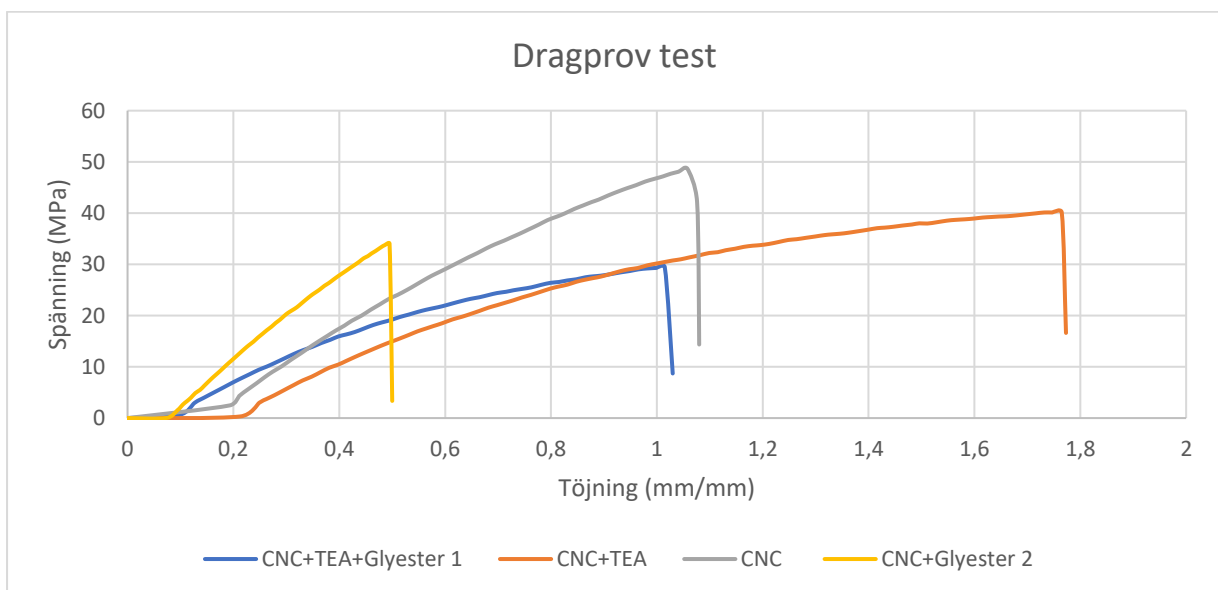


Diagram 3. Resultatet för dragprovtest för fyra CNC-filmer med olika additiver.

5 Slutsats

Avslutningsvis är sulfatgrupp mängd i CNC-lösning genomsnittlig 0,299 $\mu\text{mol/g}$ och ekvivalenspunkten ligger vid (0.268, 0.0985), vilket betyder att det behövs 0,268 ml av NaOH för CNC lösning neutralisering. Sulfatgrupp mängd i CNC suspensionen visar att CNC är elektrostatisk stabil. Man kan dra en slutsats att glycerolester binder sig mellan 1790–1600 cm^{-1} enligt FTIR resultat. Den hydrofoba egenskapen visade sig bäst i CNC-film med glycerolester 2, då antas att glycerolester binder till den hydrofila delen i CNC och hämmar reaktionen med vatten. Men van der Waals interaktion mellan cellulosedjor medför hydrofilicitet, därför är en del av CNC fortfarande absorberar vatten (hydrofil). Trietanolamin försämrar CNC-film hydrofobicitet som troligen beror på trietanolamin höga vattenlöslighet. Däremot förbättrar trietanolamin flexibilitet i CNC-filmer som dragprov test bevisar, förmodligen på grund av tätpackade plan och FCC strukturen med riktade vätebindningar. Tvärtom gällande glycerolester, där försvagar den flexibilitet som kan bero på tvärbindningen mellan CNC-film och glycerolestern. Till slut är det omöjligt att jämföra glycerolester 1 och 2 effekt på CNC-film egenskaper på grund av brist på materialet.

6 Experiment

6.1 Lab 1. Framställning av solketal

Glycerol (20 ml), aceton (50 ml), hexan (50 ml) samt p-toluensulfonsyra (0,5 g) hälldes i en rundkolv (250 ml). Rundkolven fästes till en kondensor och en Dean-Stark som fylldes med torkmedel. Blandningen placerades under magnetomrörning över en värmeplatta, temperaturen ställdes på 80°C. För att förhindra kondens av vatten i del 1 (se bild 1) fästes aluminiumfolie runt denna del samt runt rundkolven. Suspensionen fick stå under omrörning och värme i 12 timmar.



Bild 6. Solketal, Dean stark.

6.2 Lab 2. Syntes av glycerolester med överskott ättiksyra (glycester 1)

I en 250 ml rundkolv tillsattes ämnena i följande ordning, först 1,33 g R-solketal, 2,22 g dicyklohexylcarbodiimid (DCC), 0,1 g 4-pyrrolidinopyridin (4-PP), 45 ml diklormetan (DCM) och sist 0,88 g ättiksyra. Lösningen omrördes för 8 timmar med hjälp av en magnet. DCC bildar en fällning när den omvandlas till DCU, därför adderades 50 ml diklormetan till blandningen och filtrerades sedan genom en büchner glastratt. Därefter separerades produkten och diklormetan genom att rullindunsta lösningen för ca 20 min. Sist gjordes ett NMR test på produkten för att kontrollera renheten.

6.3 Lab 3. Syntes av glycerolester med underskott ättiksyra (glycester 2)

0,73 g ättiksyra, 2,22 g dicyklohexylcarbodiimid (DCC) och 0,1 g 4-pyrrolidinopyridin (4-pp) omrörades i en bägare med hjälp av en magnet för 15 minuter. Därefter hälldes 1,33 g R-solketal och 45 ml diklormetan i blandningen och omrördes i 18 h över natten. 50 ml diklormetan tillades till blandningen för att filtrera lösningen från DCU fällning via en büchner glastratt. Lösningen rullindunstades för ca 20 minuter för att sedan utföra NMR testet på den. Sedan tillsattes 50 ml 4:1 ättiksyra-vattenlösning till en rundkolv tillsammans med lösningen. Efteråt placerades rundkolven med locket på i vattenbad med omrörning vid 85°C i 2 h. Reaktionen avslutades genom att tillsätta 20 ml (0,94 M) mättat natriumkarbonat till lösningen. I en separertratt hälldes lösningen och 100 ml diklormetan, där erhöles en vatten fas och en organisk fas som extraherades sedan. Den organiska fasen avdunstades för ca 20 minuter med hjälp av rullindunstare, därpå gjordes ett NMR test på lösningen.

6.4 Lab 4. Kromatografering av glycerolester

Hälften av en 20 cm-kromatografikolonn fylldes med kiselgel som stationärfas och 40 ml av den mobila fasen diklormetan hölls över kiselgelen. Därefter hölls glycerolester i kolonnen. Det togs ca 2–3 min tills jämvikten ställde in sig mellan den stationära fasen och den mobila fasen. Tillsammans med den mobila fasen rann den organiska fasen igenom kiselgelen. Den separerade lösningen samlades i 15 provrör. TLC kromatografi genomfördes två gånger i två olika mobilfaser, diklormetan, och diklormetan med 10% metanol. Provrören som vandrade mest i den mobila fasen har rullindunstats.

6.5 Lab 5. Tillverkning av 64 vikts % svavelsyra

350 ml av 64 vikts% av svavelsyra framställdes genom att blanda 175 ml av 99 vikts% svavelsyra med 180 ml avjoniserat vatten droppvis.

6.6 Lab 6. Tillverkning av CNC suspension

350 ml av 64 vikts% svavelsyra värmdes till 45°C. 40 g mikrokristallincellulosa (MCC) tillsattes portionsvis med ca 5–10 s mellanrum för varje tillsats (4 g/tillsats). Lösningen omrördes i 2 timmar sedan hölls den i 2,5 liter avjoniserat vatten. Därefter hölls suspensionen jämnt i fyra centrifugflaskor så att flaskorna med suspensionen och locket väger exakt lika mycket (en decimal noggrannhet). Centrifugering gjordes vid 4300 rpm, Acc 9, Dec 7 för 15 minuter. Sedan dekanterades lösningen och samlades bottensats i en bägare med 1,5 liter avjoniserat vatten. Efter centrifugeringen genomfördes dialysen genom först att klippa ca 90 cm av dialysmembran och lägga den i en bägare fylld med avjoniserat vatten tills det mjuknar (15 minuter). När membranet har mjukats knöts den från ena sidan, suspensionen hölls i den, sedan knöts den andra sedan av membranet. Korven lades i avjoniserat vattenbad och konduktiviteten mättes. Dialysvatten byttes varje dag men dessförinnan kontrollerades konduktiviteten och vändes korven runt. Dialysen avbröts när konduktiviteten blev mindre än 5 µS.

CNC korven tömdes i en burk som sedan stod i kylskåpet för att förvara den. Koncentrationen bestämdes genom att lägga 3×1 g av suspensionen i aluminium provskål (weighing pan) och placera de i ugnen för 10 timmar vid 70°C. Därefter vägdes den torra mängden för att beräkna torrhalten.

6.7 Lab 7. Tillverkning av CNC-film med additiv

Fyra filmer tillverkades med olika additiver enligt tabell 1. Först blandades 10 g av CNC suspension med 20 g avjoniserat vatten i en plastburk. Därefter lades additiv/er och omrördes för 15 minuter med en magnet. Suspensionen sonikerades 2×5 min med 40% amplitud och hölls i en plastpetriskål, för en bättre film togs alla bubblor bort med hjälp av en nål. Sedan fick den torkas i rumstemperatur för två dagar.

Tabell 2. Tillverkning av CNC-film med additiv

Steg	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	10 g CNC + 20 g DIW	10 g CNC + 20 g DIW	10 g CNC + 20 g DIW	10 g CNC + 20 g DIW
2	Inget additiv	Addera 27 mg TEA	Addera 27 mg TEOA+23 mg gly-ester 1	Addera 14 mg gly-ester 2
3	Omrörning 15 min	Omrörning 15 min	Omrörning 15 min	Omrörning 15 min
4	Sonikering 2×5 min	Sonikering 2×5 min	Sonikering 2×5 min	Sonikering 2×5 min

5	Hälla i en plastpetriskål	Hälla i en plastpetriskål	Hälla i en plastpetriskål	Hälla i en plastpetriskål
---	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Referenser

ABITBOL, T. KLOSER, E. GRAY, D.G. 25/01/2013. *Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis*. Tillgänglig:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-013-9871-0>

Brighton Science. 2019. What is contact angle? [online]. Tillgänglig: [What is Contact Angle? \(brighton-science.com\)](http://www.brighton-science.com).

CAPRON, I. ROJAS, O.J. BORDES, R. 29/05/2017. Behavior of nanocelluloses at interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. France, Finland, Sweden. Tillgänglig:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135902941730002X>

FAN, LT., GHARPURAY, M.M., LEE, YH. (1987). Acid Hydrolysis of Cellulose. In: *Cellulose Hydrolysis*. Biotechnology Monographs, vol 3. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-72575-3_4

HERMANSSON, G.T. 2013. DCC, *Bioconjugate Techniques*. Rockford. Tillgänglig:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123822390000042>

JOHNSY GEORGE. 04/11/2015. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. National Library Of medicine.

KEOGH, J. TIWARI, M.S. MANYAR, H. 2019. *Esterification of Glycerol with Acetic Acid using Nitrogen-Based Brønsted-Acidic Ionic Liquids*. School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University Belfast, Belfast BT9 5AG, U.K. Tillgänglig:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.9b01223>

MARTIN A. HUBBE, ANA FERRER, PREETI TYAGI, YUANYUAN YIN, CARLOS SALAS, LOKENDRA PAL, ORLANDO J.ROJAS.,2017.Nanocellulose in packaging, BioResources.

PUBCHEM, 28/05/2022. Triethanolamine, *National Library of Medicine*. Tillgänglig:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triethanolamine>

RITCHIE, H. 02/2018. *FAQs on Plastics*, Our World in Data. Tillgänglig:

<https://ourworldindata.org/faq-on-plastics>

SABA, N. JAWAID, M. SULTAN, M.T.H. 2019. Tensile test, *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Universiti Putra Malaysia, Serdang, Malaysia. Tillgänglig: <https://www.sciencedirect.com/book/9780081022924/mechanical-and-physical-testing-of-biocomposites-fibre-reinforced-composites-and-hybrid-composites>

SEN, K. CHATTORAJ, S. 2021. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), *A comprehensive review of glyphosate adsorption with factors influencing mechanism: Kinetics, isotherms, thermodynamics study*. The University of Burdwan, Bardhaman, West Bengal, India. Tillgänglig:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128196717000051>

SINGH, A. SINGH, M.K. 2022. Nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Characterization of polymers and Fibres*. Tillgänglig: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128239865000117>

TIFFANY. ABITBOL, EMILY D. CRANSTON. 06/2014. Chiral Nematic Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals in Suspensions and Solid Films, *Handbook of Green Materials*.

YAOWEN, L. SAEED, A. DUR, E.S. YUE, W. RUI, L. JIANWU, D. et al. 06/2021. Characteristics and importance of cellulose in the packaging industry, *A review of cellulose and its derivatives in the biopolymer-based for food packaging*. Sichuan Agricultural University, Ya'an, 625014, Kina. Tillgänglig: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224421002740>

Appendix

1. Lab 2. Syntes av glycerolester med överskott ättiksyra
1,5 mol fettsyra \Leftrightarrow 1 mol solketal

- Solketal $m=1,3$ g $M=132,16$ g/mol

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,3}{132,16} = 0,00984 \text{ mol}$$

- Ättiksyra $m=?$ $M=60,05$ g/mol

$$n = 0,00984 * 1.5 = 0,01476 \text{ mol}$$
$$m = n * M = 0,01476 * 60,05 = 0,8863 \text{ g}$$

2. Lab 3. Syntes av glycerolester med underskott ättiksyra
1,2 mol fettsyra \Leftrightarrow 1 mol solketal

- Solketal $m=1,3$ g $M=132,16$ g/mol

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,3}{132,16} = 0,00984 \text{ mol}$$

- Ättiksyra $m=?$ $M=60,05$ g/mol

$$n = 0,00984 * 1.2 = 0,011808 \text{ mol}$$
$$m = n * M = 0,011808 * 60,05 = 0,7091 \text{ g}$$

3. Lab 7. Tillverkning av CNC-film med additiv

- CNC-suspension $c=6\%$

Önskad koncentration för CNC-film är 2% oavsett volymen

$$6\% * V_1 = 2\% * 100 \text{ ml} \rightarrow V_1 = \frac{2\% * 100 \text{ ml}}{6\%} = 33,33 \text{ ml}$$

$$6\% * V_1 = 2\% * 30 \text{ ml} \rightarrow V_1 = \frac{2\% * 30 \text{ ml}}{6\%} = 10 \text{ ml}$$

CNC-lösning för konduktometrisk titrering 0,5%

$$6\% * V_1 = 0,5\% * 20 \text{ ml} \rightarrow V_1 = \frac{0,5\% * 20 \text{ ml}}{6\%} = 1,6 \text{ ml}$$

- Additiv koncentration i CNC-lösning

- o Glycerolester 1. $m=23$ mg

30 ml av 2% CNC \Rightarrow 600 mg

$$\frac{23 \text{ mg} * 100\%}{600 \text{ mg}} = 3,8 \%$$

- o Glycerolester 2. $m=14$ mg

$$\frac{14 \text{ mg} * 100\%}{600 \text{ mg}} = 2,3 \%$$

- o Trietanolamin $m=27$ mg

$$\frac{27 \text{ mg} * 100\%}{600 \text{ mg}} = 4,5 \%$$

4. Vattenabsorptions test

Tabell 3. Vatten absorption test:

CNC-film	w(vikt innan vatten absorption,g)	Sw (vikts efter vatten absorption,g)	S %
Utan additiv	0,0102	0,0285	179%
Med TEA	0,0149	0,0581	290%
Med TEA+Glyester 1	0,0112	0,0290	158,9%
Med Glyester 2	0,0115	0,0265	130%

Resultatet beräknades enligt: $S\% = ((S_w - w) \div w) \times 100$

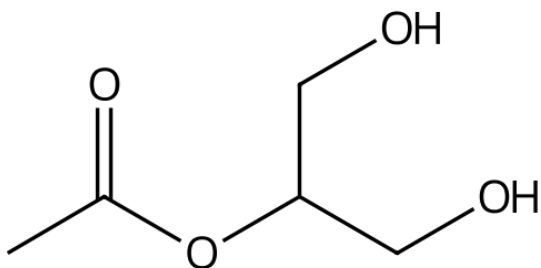


Bild 7. Glycerolester 2, 2-Monoacetin.

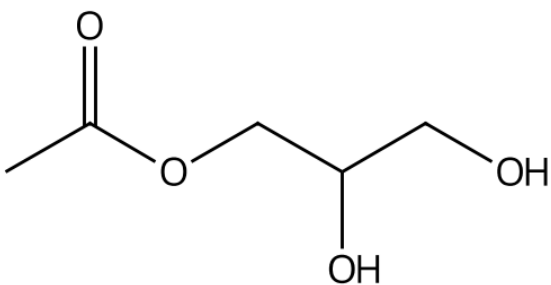


Bild 8. Glycerolester 1, 1 monoacetin.

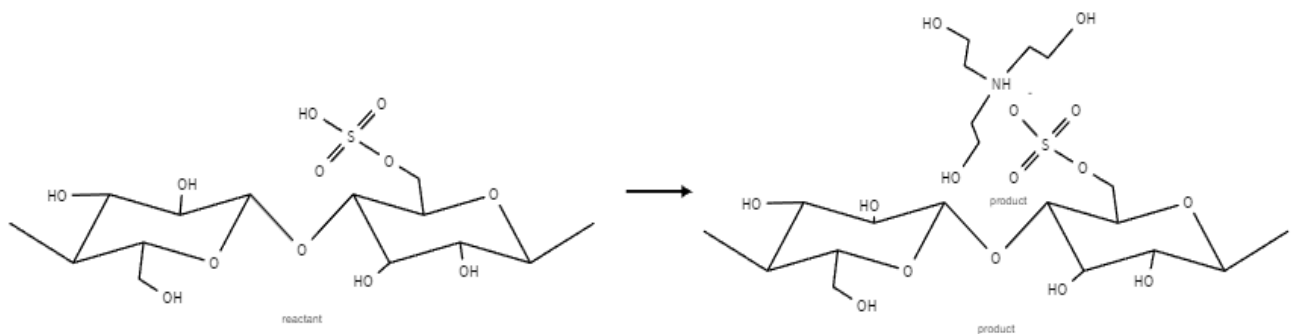


Bild 9. CNC med och utan additivet trietanolamin

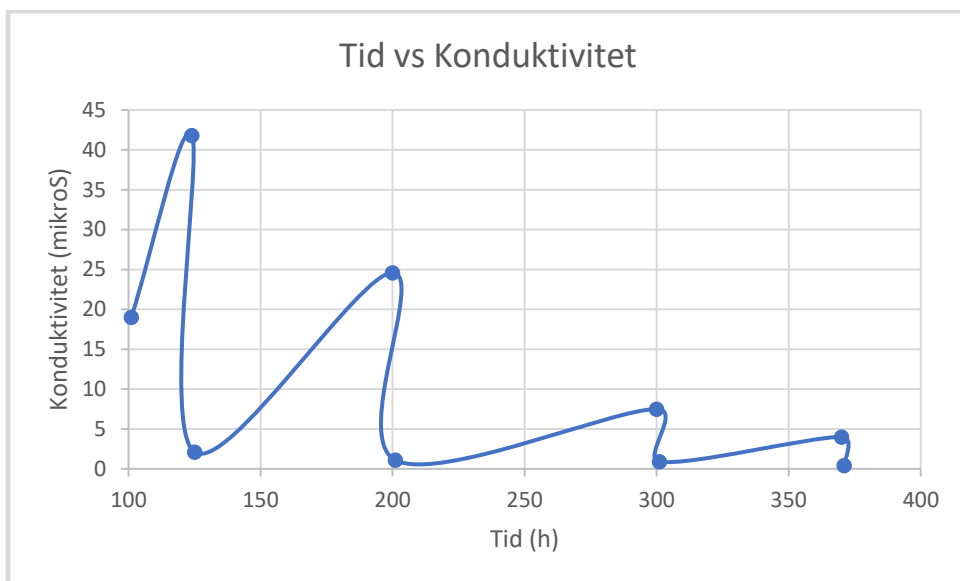


Diagram 4. Konduktivitet ändring under dialys av CNC suspension