



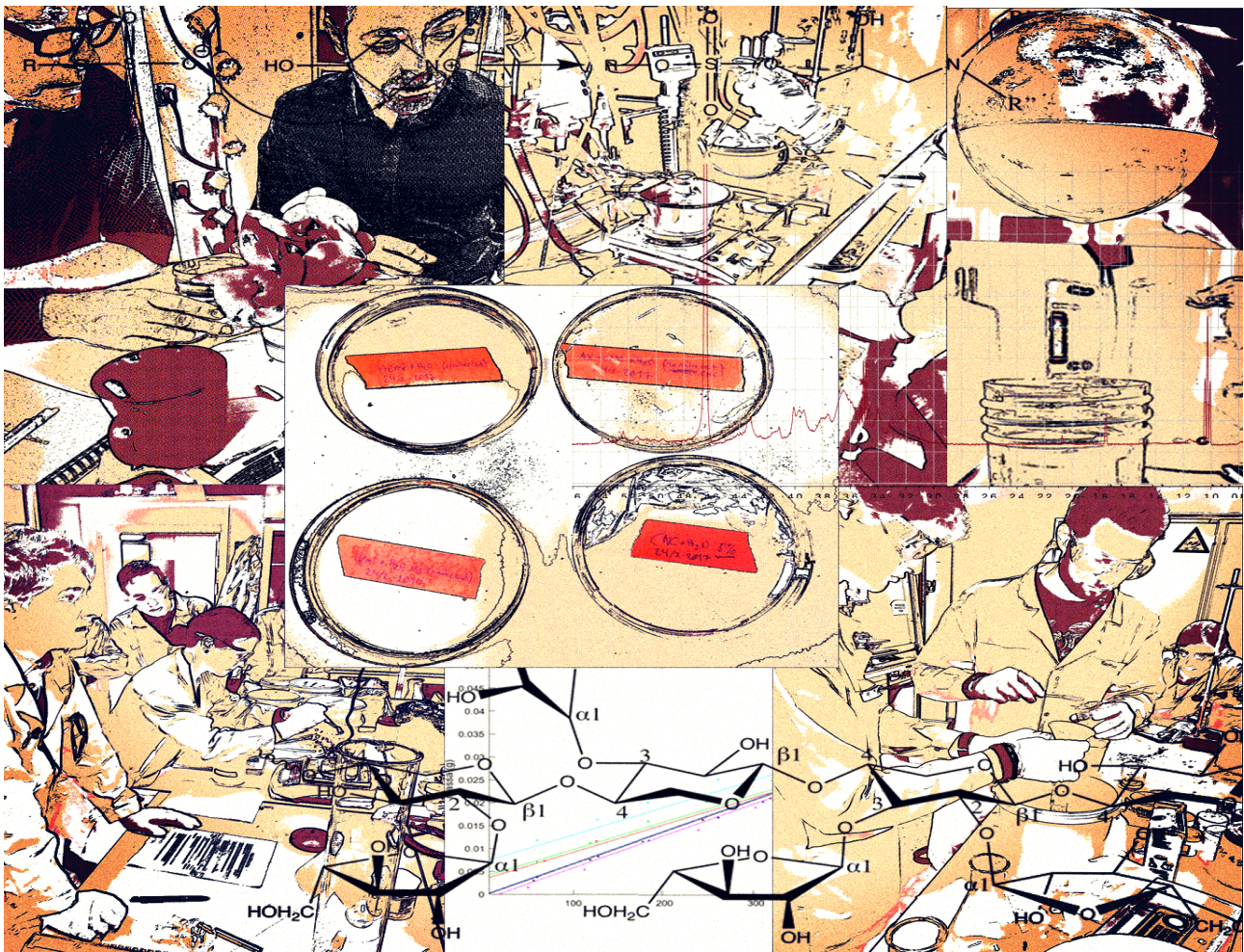
CHALMERS

Institutionen för kemi- och bioteknik

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Framställning av filmer från biokompositer

Slutrapport



Författare	Mikael Beckius, Eveliina Hiltunen, Sonja Lüscher, Felix Mossberg, Rebecca Suljo & Alexander Zether
Kandidatarbete	KBTX10-17-06
Datum	12 maj 2017
Handledare	Gunnar Westman
Examinator	Anna Martinelli

Förord

Vi skulle vilja utbringa ett stort tack till vår fantastiska handledare Gunnar Westman som har hjälpt oss att ta oss till Stockholm via Lund, trots att vi saknade körkort och var väldigt sugna på att vila i Jönköping. Vi vill även tacka Karin och Filip som varit belysning på landsvägen och Robin och Patrik som varit vårt ljus i slutet av tunneln när vi behövt det. Sedan vill vi också tacka Andrew Horvath som installerade turbo på vår bil för att snabbare nå vårt mål och Anette Larsson som försåg oss med vägbeskrivningar för sista biten.

I rapporten valdes IEEE att användas som referenssystem då det går att hänvisa till källan i form av ett substantiv, [x], och för att det är enkelt att hantera källorna i form av sifferhänvisningar. Därför hänvisas det till källor i form av [x] i löpande text och inte alltid efter en avslutad mening. Om inget annat anges har bilderna som används i rapporten gjorts själva.

Abstract

Production of films from biocomposites

The importance of reaching a sustainable society is ever more crucial. However, in order to achieve this, the use and development of renewable materials from natural resources is essential. Examples of such materials are the polysaccharides *hemicellulose* and *cellulose*. Although both are present in widely used plants such as trees, they can also be extracted from barley husks, an agricultural waste product. Furthermore, hemicellulose has been shown to possess film forming properties. This makes it an interesting material for usage in products such as food packaging, a market currently dominated by petroleum-based products. The usefulness of the aforementioned biobased films are however determined by, among other factors, the barrier properties they possess.

The goal of this study was to produce films from extracted hemicellulose and examine their performance as oxygen and water vapor barriers. It was also to be explored whether certain chemical modifications of the molecule or the addition of a biobased reinforcing agent would ameliorate the properties of the films. The chemical modification of hemicellulose involved etherification with 1,2-epoxybutane in order to decrease hydrophilicity. The reinforcing agent was *nanocrystalline cellulose, (CNC)*, a product from hydrolysis of cellulose. Additionally, CNC was modified with 1,2-epoxybutane and azetidinium salt in various combinations. Films were then produced with different compositions, using water as solvent. The water was then allowed to slowly evaporate by utilising a basic contraption to control humidity. Finally, the oxygen and water vapor permeability was analysed on the successfully made films.

Analysis of the films revealed that they possessed excellent oxygen barrier properties. In comparison with a 50 micron PET-film the biocomposite films proved to be superior in regard to oxygen transmission rate. However, when the water vapor transmission rate was measured, a literature value of a PET-film had shown it to be far less permeable to water vapor than the films produced in the study. Unfortunately, no significant difference in properties between the films was displayed. The conclusions drawn are that films of hemicellulose could be used as a supplement barrier in food packaging due to their low oxygen permeability. Further modifications of the material and optimisation of the process could still result in a viable water vapor barrier, although the modifications made in this study did not give that result.

Sammanfattning

Betydelsen av att nå ett hållbart samhälle blir allt viktigare. För att uppnå detta är det nödvändigt att användningen och utvecklingen av förnyelsebara material från naturliga råvaror ökar. Exempel på sådana material är polysackariderna *hemicellulosa* och *cellulosa*. De finns båda naturligt i vitt använda växter, såsom träd, men kan också extraheras ur avfallsprodukter från jordbruk, exempelvis kornskal. Vidare har hemicellulosa uppvisat goda filmbildande egenskaper, vilket gör det till ett intressant material för användning i livsmedelsförpackningar. Ett område som, för närvarande, domineras av oljebaserade produkter. För det användningsområdet krävs det dock att filmerna bland annat kan fungera som goda syre- och vattenbarriärer.

Projektets syfte var att producera filmer från extraherad hemicellulosa och utvärdera deras syre- och vattenbarriäregenskaper. Det skulle också undersökas huruvida kemisk modifikation av molekylerna eller tillsats av ett biobaserat förstärkningsmedel kunde väsentligt förbättra film- eller barriäregenskaperna. Modifikationen av hemicellulosa innefattade företring via tillsats av 1,2-epoxibutan i avsikt att göra molekylerna mer vattenavstötande. Förstärkningsmedlet valdes som *nanokristallin cellulosa, CNC*, som framställs genom hydrolys av cellulosa. Även CNC modifierades med 1,2-epoxibutan samt med ett dialkylazetidiniumsalt. Filmer tillverkades sedan med olika sammansättningar med vatten som lösningsmedel. Vattnet lät avdunsta långsamt vid en lämplig luftfuktighet genom användning av en enkel konstruktion. Slutligen analyserades syre- och vattenpermeabiliteten hos de lyckade filmerna.

Analyser visade att de framtällda filmerna besatt utmärkta syrebarriäregenskaper. Vid jämförelse med en 50 mikron PET-film visade sig biokompositfilmerna vara överlägsna i det avseendet. Däremot var vattenpermeabiliteten för biokompositfilmerna mycket högre när de jämfördes med ett litteraturvärde för en PET-film. Olyckligtvis kunde ingen signifikant skillnad mellan filmerna i barriäregenskaper påvisas av resultaten. Slutsatserna som drogs var att filmer av hemicellulosa skulle kunna användas som supplement i livsmedelsförpackningar på grund av deras låga syrepermeabilitet. Vidare eller annorlunda modifikationer av molekylerna, samt optimering av processen, skulle dock fortfarande kunna resultera i en fungerande vattenbarriär, trots att modifikationerna som utfördes i detta projekt inte gav den effekten.

Ord- och förkortningslista

Al	Aluminium
AX	Arabinoxylan
CMC	Mikrokristallin cellulosa
CNC	Nanokristallin cellulosa
CNC _{az}	Nanokristallin cellulosa modifierad med azetidiniumsalt
CNC _{but}	Hydroxibutylerad nanokristallin cellulosa
CNC _{az, but}	Nanokristallin cellulosa modifierad först med azetidiniumsalt och sedan med epoxibutan
CNC _{but, az}	Nanokristallin cellulosa modifierad först med epoxibutan och sedan med azetidiniumsalt
DMSO	Dimetylsulfoxid
HBAX	Hydroxibutylerad arabinoxylan
IR	Infraröd spektroskopi
NFC	Nanofibrill cellulosa
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kärnmagnetisk resonans)
OTR	Oxygen Transmission Rate (Diffusionshastighet för syre)
RH	Relative humidity (Relativ fuktighet)
Sonikator	Dispergerar molekyler i vätska med hjälp av ultraljud, så kallad sonikering
XRD	Röntgendiffraktion
WVTR	Water Vapor Transmission Rate (Diffusionshastighet för vattenånga)

Innehåll

1	Inledning	7
1.1	Bakgrund	7
1.2	Syfte	8
1.3	Problemformulering	8
1.4	Avgränsningar	8
2	Teori	9
2.1	Biokomposit och biopolymerer	9
2.2	Hemicellulosa	9
2.2.1	Arabinoxylan, AX	10
2.3	Nanokristallin cellulosa, CNC	10
2.4	Modifikationer	11
2.4.1	Epoxybutan	11
2.4.2	Azetidiniumsalt	12
2.5	Filmbildning	12
2.6	Analysmetoder	13
2.6.1	IR	13
2.6.2	NMR	13
2.6.3	Zetapotential	14
2.6.4	XRD	15
2.7	Syrebarriär	15
2.8	Vattenpermeabilitet	15
3	Metod	16
3.1	Extraktion av hemicellulosa	16
3.2	Framställning av CNC	17
3.3	Modifikationer	17
3.3.1	Hydroxybutylering	17
3.3.2	Modifiering med Azetidiniumsalt	17
3.4	Filmbildning	17
3.5	Förberedelse inför analys	18
3.5.1	IR	18
3.5.2	NMR	18
3.5.3	Zetapotential	18
3.5.4	XRD	19
3.5.5	Syrepermeabilitet	19
3.5.6	Vattenpermeabilitet	19
4	Resultat	20
4.1	Filmbildning	20
4.2	Syre- och vattenbarriär	22
4.3	Analys av material	23
4.3.1	IR	23
4.3.2	NMR	24
4.3.3	Zetapotential	24
4.3.4	XRD	25
5	Diskussion	25
5.1	Filmbildning	25

5.2	Modifikationer	26
5.2.1	Alternativa modifikationer	26
5.3	Syre- och vattenpermeabilitet	27
5.4	Analysresultat	28
5.4.1	IR-resultat	28
5.4.2	NMR-resultat	28
5.4.3	XRD-resultat	28
5.4.4	Zetapotential-resultat	29
6	Slutsatser	29
	Källförteckning	30
	Bilagor	32
A	Beräkningar	32
A.1	Filmbildning	32
B	Resultat	33
B.1	IR	33
B.2	Tolkning av NMR på HBAX	33
B.3	XRD	36
B.4	Filmbildning	37
C	Protokoll	38
C.1	Extraktion av hemicellulosa	38
C.2	Extraktion av CNC genom hydrolys av cellulosa från kornskal	39
C.3	Extraktion av CNC genom hydrolys av mikrokristallin cellulosa (Avicel)	40
C.4	Hydroxibutylering av hemicellulosa	41
C.5	Hydroxibutylering av CNC	42
C.6	Modifikation av CNC med azetidiniumsalt	43
C.7	Filmbildning	44

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Industriverksamhet har alltid strävat efter att utveckla nya produkter eller optimeringar som är bättre eller mer konkurrenskraftiga. Krav som har blivit allt viktigare under de senaste årtiondena är att produkter som produceras även ska ha liten belastning på miljön, vara återvinningsbara och tillverkas under humana förhållanden. Fokus har således skiftat till att eftersöka lösningar som även fungerar med ett längre tidsperspektiv. Begreppet *hållbar utveckling* har, sedan det myntades i Brundtlandrapporten 1987, ofta använts för att beskriva en långsiktig samhällsmässig utvecklingsprocess som är värd att sträva mot [1]. Ett exempel på en produkt som står inför stora utmaningar är livsmedelsförpackningar, då dessa ofta består av flera olika lager och material vilket gör dem energikrävande att tillverka och svåra att återvinna. Efterfrågan ligger idag på att produkters förpackningar ska vara både estetiskt tilltalade och ha en bra hållfasthet vilket ofta resulterar i större materialåtgång. Oavsett utseende så är det viktigaste att förpackningar bevarar livsmedlets hållbarhet, utseende och konsistens. Fokus i detta område har emellertid legat mer i konsumentvänligheten snarare än hållbarheten, vilket gör det till ett område där mycket förbättringar kan göras.

Förpackningar och emballage finns idag för att distribuera konsumentvaror som både produceras och konsumeras i stora mängder. För att de ska anses vara väl fungerande finns det krav på att de ska bevara livsmedel från att märkbart försämras samt kunna stå emot förekommande påfrestningar. För att en förpackning ska kunna skydda livsmedlen krävs det därför att den kan skydda främst mot ljus, vätskor, organismer, syre och smutspartiklar. Hur mycket ljus en förpackning släpper igenom kan enkelt kopplas till hur klart ett material är. Antalet organismer och partiklar som släpps igenom beror på den allmänna permeabiliteten hos materialet. Materialets syrepermeabilitet visar på hur bra förpackningen är, då syre oxiderar livsmedlet och försämrar dess kvalitet [2]. Till sist kan även fukt skada livsmedlet och förpackningen, vilket innebär att det också är av intresse att förhindra vattengenomsläpplighet. Analys av syre- och vattenpermeabilitet kan följaktligen fungera som ett mått på en livsmedelsförpacknings prestanda.

Ett ämne som används idag och skyddar effektivt mot syre- och vattengenomsläpplighet är *aluminium*, *Al*. *Al* förser produkten med ett bra skydd tack vare sin metallstruktur vilket gör att det är tätpackat även i tunna lager, därmed elimineras möjliga transportvägar för syre. Dessutom reagerar ytan på en *Al*-film med syre och bildar aluminiumoxid, vilket förhindrar syre att nå livsmedlet [3]. Dessa skyddande egenskaper gör att *Al* ofta används som ett av flera lager i förpackningar, och ibland används det som huvudsaklig komponent, exempelvis i konservburkar. Om förpackningen enbart består av *Al* blir återvinning enkel att utföra, men i de flesta fall utgör *Al* en mindre del av den totala förpackningen. I det senare fallet blir återvinning av *Al* från förpackningar dyrare att utföra än att utvinna ny *Al* från berggrunden. Dock lämnar tillverkningen av *Al* ett stort ekologiskt fotavtryck och därför är det önskvärt att i största möjliga mån undvika att producera ny *Al*. Enligt [4] förbrukas cirka 9 000 kWh per ton producerad *Al* i Bayerprocessen vilket kan jämföras med den genomsnittliga elförbrukningen i en svensk villa eller ett radhus som ligger på 25 000 kWh per år [5]. Vid utvinningen av *Al* behövs även stora mängder råvaror av bland annat mineralet bauxit, vilket aluminium utvinns ur, och *NaOH*. Dessutom tar nedbrytningen av *Al* mycket lång tid om det slängs i naturen.

Även om *Al* har mycket goda barriäregenskaper finns det tillfällen då det kan anses omoti-

verat att använda ett så energikrävande material i en förpackning. Det viktigaste exemplet är i de fall en förpackning inte har krav på lång hållbarhet. I dessa fall är det intressant att undersöka andra material som gärna är förnyelsebara men fortfarande kan uppfylla samma funktion. Exempel på råvaror med förnyelsebart ursprung är växter och träd som innehåller biomolekyler såsom cellulosa, stärkelse, lignin och hemicellulosa. Användningsområden finns i stor del för cellulosa och stärkelse, medan lignin och hemicellulosa till största del förbränns för att utvinna energi. Att hitta fler användningsområden till lignin och hemicellulosa är därför av stort intresse.

Filmer av *hemicellulosa* och *nanokristallin cellulosa, CNC* i olika sammansättningar har visat på egenskaper som låg permeabilitet för syre enligt en avhandling av Amit Saxena [6]. Hemicellulosa är ett intressant ämne ur miljösynpunkt eftersom det enligt [7] utgör uppemot 30% av sammansättningen i trä och dess användningsområden är relativt outforskade. Av denna anledning är det av stort intresse att studera om biomaterial kan uppfylla egenskaper som krävs i förpackningar med syre- och vattenbarriär. Om dessa krav uppfylls är det ett stort steg på vägen mot att fasa ut energikrävande material i förpackningar och på sikt ersätta dessa med förnyelsebara motsvarigheter.

1.2 Syfte

Projektets syfte är att framställa filmer av modifierade och omodifierade biopolymerer för att undersöka huruvida de kan fungera som barriärer. Biokompositfilmerna ska innefatta blandningar av hemicellulosa, CNC och modifierade versioner av de båda. Mängden av de ingående komponenterna kommer att varieras i syfte att kunna dra slutsatser om vad som förbättrar och försämrar filmernas egenskaper.

1.3 Problemformulering

Projektets första steg är att extrahera fram de biobaserade startmaterialen. Materialen kommer tas fram ur kornskal. I det andra steget görs kemiska modifikationer av materialen och det är viktigt att göra rätt modifikation för ändamålet, som i detta fall bland annat är att öka den vattenavstötande förmågan hos materialet. Huruvida modifikationen fungerar kommer dock inte kunna observeras förrän resultat erhållits från analys, vilket gör problemet svårare att lösa. Efter att modifikationen har genomförts ska filmer framställas. Den stora utmaningen vid filmbildningen är att hitta ett lösningsmedel där alla komponenter som ska ingå i filmen löser sig och att kompositen i fråga uppvisar filmbildande egenskaper. För att slutligen kunna dra en slutsats om filmernas barriäregenskaper måste även olika sammansättningar av ingående material undersökas.

1.4 Avgränsningar

Avgränsningar som tas hänsyn till i projektet är att främst undersöka syrebarriäregenskaper hos biokompositfilmerna, men även deras förmåga att agera som vattenbarriär kommer studeras. Mekaniska egenskaper tas hänsyn till i den grad att filmerna ska hålla ihop. Andra egenskaper såsom hur barriäregenskaperna påverkas av olika temperaturer kommer ej studeras på grund av begränsade resurser.

För att uppnå bästa möjliga resultat kommer en del av de ingående stegen behöva begränsas i förhållande till den gällande tidsramen. Det betyder att prioritet läggs på att

uppnå en lämplig kombination av både bredd och djup i projektet. Målet är således inte att optimera sammansättningen av filmernas ingående ämnen i detalj, utan istället att undersöka vilka eventuella modifikationer som förbättrar eller försämrar filmernas mekaniska egenskaper. Detta innebär en iterativ filmbildningsprocess som kommer fortgå under projektets tidsperiod, där positiva resultat utvecklas och negativa resultat åsidosätts.

Vidare begränsas modifikationen av hemicellulosa till hydroxibutylering med 1,2-epoxibutan för framställning av HBAX. För nanokristallin cellulosa avgränsas modifikationerna till hydroxibutylering med 1,2-epoxibutan och substitution med dihexylazetidiniumsalt, samt kombinationer av båda.

2 Teori

I detta avsnitt presenteras skillnader mellan biokomposit respektive biopolymerer. Struktur och egenskaper för materialen hemicellulosa och CNC redogörs med tillhörande bilder. Även en förklaring med vilka betydelser modifiering med epoxibutan, *but*, samt azetidiniumsalt, *az*, har på råmaterialen beskrivs. Slutligen förklaras filmbildningsprocessen och hur de olika analysmetoderna fungerar teoretiskt och hur de används i projektet.

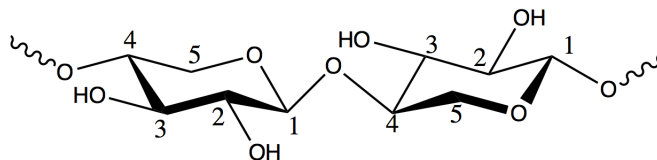
2.1 Biokomposit och biopolymerer

Det finns många olika tolkningar av vad ordet *biokomposit* innebär. Mohanty menar i [8] att en biokomposit är ett kompositmaterial bestående av naturliga fibrer och oljebaserade polymerer så som polyeten, polypropen eller en biopolymer, exempelvis polylaktid. Mohanty nämner även att biokomposit kan vara material från syntetiska fibrer och biopolymerer, till exempel glas. Komposit utvunna från växtfibrer och grödor anses vara mer miljövänliga och kan därför kallas ”gröna komposit” som påpekas i [8]. I projektet syftar biokomposit till en kombination av två biobaserade material, i detta fall CNC och hemicellulosa.

Dufresne et al. skriver i [9] att polymerer som är biologiskt nedbrytbara, så kallade biopolymerer, bryts ner av levande organismer. Vidare beskrivs att råvarorna till biopolymerer är antingen förnybara eller syntetiska, där de syntetiska råvarorna kan komma från oljebaserade råmaterial. Förnybara råvaror är att föredra eftersom de är mer miljövänliga och enligt [9] påpekas det även att biopolymerer är koldioxidneutrala.

2.2 Hemicellulosa

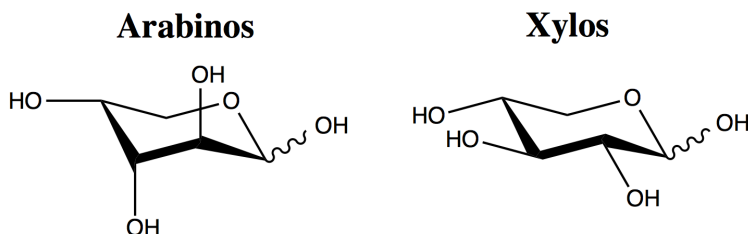
Run-Chang skriver i [7] att de flesta biomaterial innehåller ungefär en tredjedel hemicellulosa som binder med vätebindningar till cellulosa och kovalent till lignin. Enligt Run-Chang består korn, som är en av råvarorna i projektet, av 27,4% hemicellulosa och har enligt [10] visat sig ha filmbildande egenskaper. Det nämns även i [7] att hemicellulosa vanligtvis delas in i fyra undergrupper av olika polysackarider, (i) xylaner, (ii) mannoglukaner, (iii) xyloglukaner och (iv) β -glukaner med blandade kopplingar. I [7] påpekas också att xylan är den mest förekommande typen av hemicellulosa och består av en ryggrad av β -xylosheter ihopbunda med β -(1 \rightarrow 4)-bindningar. En schematisk bild av β -1-4 xylan visas i figur 1, där polysackaridkedjan fortsätter i positionerna 1 och 4 medan sidogrupper och funktionella grupper binder till position 2 och 3 [6].



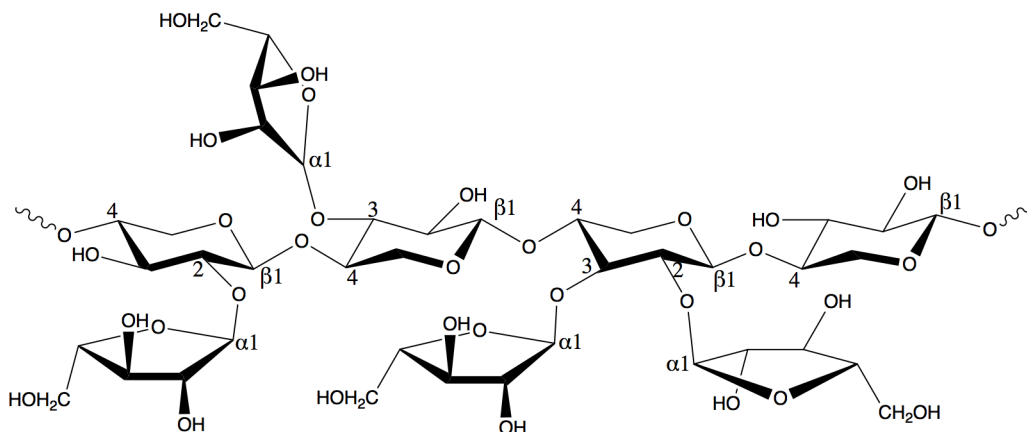
Figur 1: Representativ bild av β -1-4 xylan, en av huvudbeståndsdelarna i hemicellulosa enligt [6].

2.2.1 Arabinoxylan, AX

Arabinoxylan, AX, är den vanligaste typen av hemicellulosa bland de ettåriga växterna [11]. Grundstrukturen består av en β -1-4 xylanpolymer grenad med arabinosenheter i positionerna 2 och 3. Arabinoxylan innehåller dessutom en låg andel slumpmässigt placerade D-glukuronsyraenheter som binder till ryggraden i form av enskilda sidokedjor [11]. I figur 2 presenteras strukturerna för arabinos och xylos, där det åskådliggörs att de är isomerer med olika konfiguration. Det vill säga att det endast är orienteringen av hydroxylgrupper som skiljer sig mellan molekylerna. En representativ strukturformel för AX finns illustrerad i figur 3.



Figur 2: Strukturformler för arabinos och xylos som är huvudbeståndsdelarna i hemicellulosan AX.

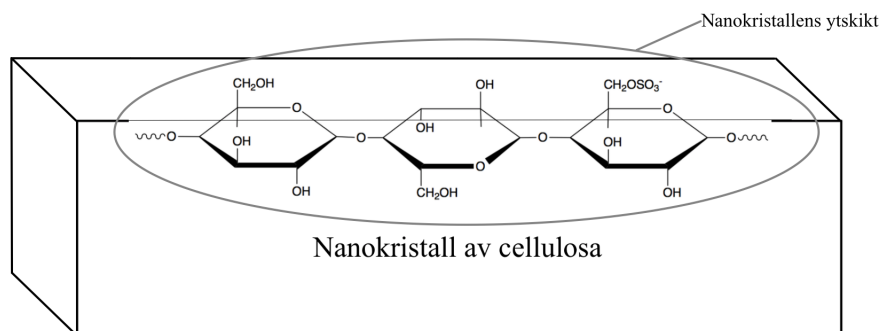


Figur 3: Representativ strukturformel för AX.

2.3 Nanokristallin cellulosa, CNC

Cellulosa är en biopolymer med strukturformeln $(C_6H_{10}O_5)_n$ som utvinns från exempelvis träd, alger eller bakterier. I cellulosa finns kristallina delar sammanbundna med amorfa polymerkedjor. När cellulosan hydrolyseras med stark syra så sönderdelas de amorfa delarna vilket får kedjan att brytas så att endast de kristallina delarna återstår. De resulterande kristallerna kallas för nanokristallin cellulosa, här betecknad CNC [6].

En schematisk bild av CNC visas i figur 4. Vid ytan finns både sekundärt och primärt bundna hydroxylgrupper, det vill säga $-CH_2OH$ och $-OH$ i bilden. Dessutom finns det sulfatgrupper, $-CH_2OSO_3^-$. Det är dessa tre funktionella grupper som eventuellt kan modifieras för att påverka CNC:s materialegenskaper.



Figur 4: Schematisk struktur för CNC i form av en förstörd representativ polysackaridkedja i en nanokristall.

CNC bildar stabila suspensioner i vatten på grund av dess hydroxyl- och sulfatgrupper [12]. Detta bör innebära att kemiska modifieringar med syfte att ändra dessa funktionella grupper kommer att kunna göra ämnet mer hydrofobt.

2.4 Modifieringar

Både hemicellulosa och CNC har hög affinitet till vatten och ett sätt att göra dem vattenavstötande är att kemiskt modifiera de med ett ämne som substituerar deras polära hydroxylgrupper mot opolära funktionella grupper. En hög substitutionsgrad av opolära grupper borde medföra en ökad hydrofobicitet. Ett mer hydrofobt ämne är mer vattenavstötande vilket i sin tur skulle kunna medföra att vattenbarriäregenskaperna kan förbättras för materialet.

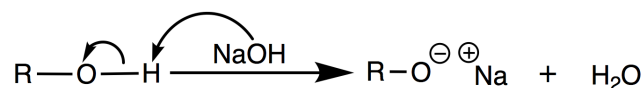
Epoxidföreningar används kommersiellt vid tillverkning av celluloserivat som exempelvis hydroxypropylcellulosa där cellulosa reageras med epoxipropan [13]. Längre epoxider ger längre opolära sidokedjor, vilket teoretiskt sett bör ge ökad hydrofobicitet.

Hemicellulosa och CNC som modifieras med epoxibutan benämns i projektet *hydroxybutylerad arabinoxylan*, HBAX, respektive CNC_{but} . Den CNC som modifieras med azetidiniumsalt kallas CNC_{az} och om båda modifieringarna görs; $CNC_{az,but}$ eller $CNC_{but,az}$ beroende på i vilken ordning modifieringarna utförs.

2.4.1 Epoxibutan

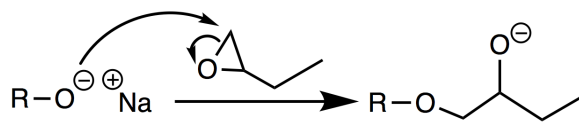
Aktivering av molekylerna med en bas och modifiering via en cyklisk eter, såsom epoxibutan, kommer enligt [14] orsaka en ökad hydrofobicitet hos materialet. En hydroxylgrupp bunden till ett kolväte kommer under basiska betingelser att deprotoneras enligt reaktionen i figur 5. Därmed blir syreatomen negativt laddad och kan fungera som nukleofil.

Syre är mer elektronegativt än kol, och kommer därför skapa en partiell negativ laddning på syreatomen i epoxibutan, medan kolatomerna som är bundna till syret blir delvis positivt laddade. Den negativt laddade syreatomen som är bunden till kolvätekedjan, R , reagerar med det primära kolet varpå bindningen mellan den kolatomen och syret



Figur 5: Reaktionen då en hydroxylgrupp aktiveras av basen natriumhydroxid.

i epoxibutan kommer brytas. Reaktionen kan beskrivas som en S_N2 -reaktion och sker på det primära kolet då det är minst steriska hinder där. Syreatomen i epoxibutan blir då negativt laddad, och kan antingen protoneras eller agera som nukleofil och reagera med en annan epoxibutanmolekyl och därmed skapa längre kedjor. Reaktionsmekanismen beskrivs i figur 6.



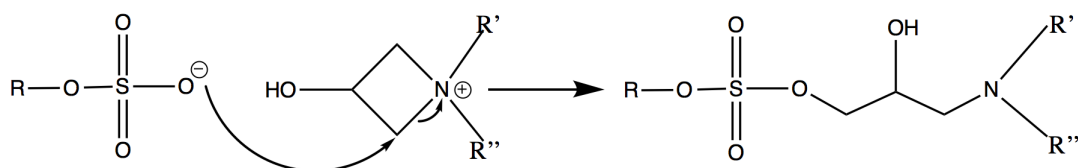
Figur 6: Reaktionsmekanismen för hydroxibutylering av en negativt laddad syreatom.

Reaktionen sker under basiska betingelser eftersom om sura betingelser används kommer syret i epoxibutan protoneras, och nukleofilen kommer reagera med det andra kolet istället, och då fås inte den önskvärda produkten.

2.4.2 Azetidiniumsalt

En annan potentiellt användbar modifikation som kan göras på CNC:s sulfatgrupper är att kemiskt binda ett dihexylazetidiniumsalt till sulfatgruppen. Det skulle skapa ett hydrofobt nätverk mellan modifierad CNC och de andra ämnena som ingår i biokompositfilmen, vilket eventuellt skulle resultera i en minskad vattenpermeabilitet hos materialet.

Azetidiniumsaltet är positivt laddat, och kombinerat med ringspänningen i molekylerna innebär detta att molekylerna blir väldigt reaktiva. Eftersom sulfatgruppen är negativt laddad reagerar den gärna med azetidiniumsaltet genom att öppna fyrringen, vilket ses i figur 7 [15]. Reaktionen är relativt utforskad, och därför är inte mekanismen helt fastställd än utan den bygger fortfarande på en teoretisk modell.



Figur 7: Mekanismen för reaktionen mellan en sulfatgrupp på CNC och ett azetidiniumsalt.

2.5 Filmbildning

Filmbildning beror på polymerernas kemiska struktur och längden hos dessa polymerkedjor. Strukturen och kedjornas längd är i sin tur avgörande för hur polymererna aggregerar med varandra och hur de konformerar när lösningsmedlet polymererna befinner sig i lås avdunsta [16]. Det önskvärda resultatet som borde ge bra barriäregenskaper hos filmerna är att CNC täpper till hålrummen mellan hemicellulosamolekylerna och bildar ett nätverk där molekylerna flätar sig samman.

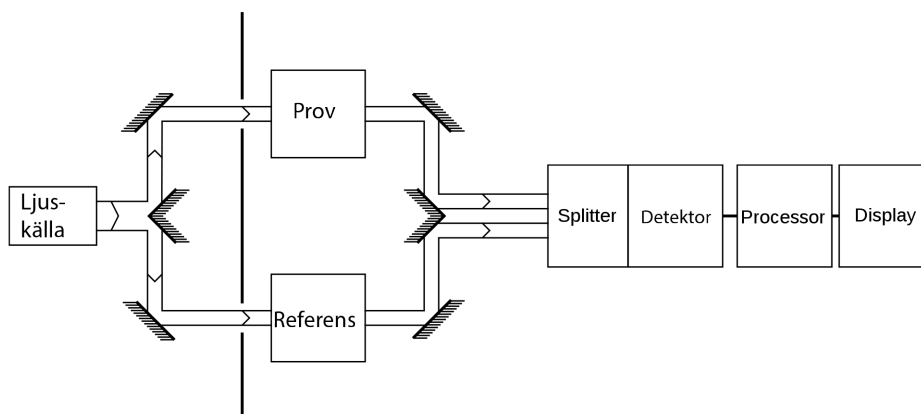
2.6 Analyismetoder

2.6.1 IR

För att karakterisera ett ämnes funktionella grupper kan *infraröd spektroskopi*, *IR*, användas, vilket ger information om frekvenserna för bindningarna i molekylen. Eftersom en bindningsfrekvens beror på vilka atomer samt vilken typ av bindning som sammanbinder dem, t.ex. beroende på om det är en enkel-, dubbel- eller trippelbindning resulterar varje specifik bindning i en unik frekvens. I IR-spektroskopi belyses provet med infrarött ljus, med våglängd(λ) $1\text{mm} \geq \lambda \geq 800\text{nm}$ [17]. I studien utnyttjas IR för att verifiera att rätt ändgrupper har hamnat på de modifierade CNC-molekylerna, vilka är CNC_{but} , CNC_{az} , $\text{CNC}_{az,but}$ och $\text{CNC}_{but,az}$.

Enligt [17] kan energin i ljuset absorberas av molekylen i form av vibration. Efter att ljusstrålen har träffat provet fortsätter den till en detektor där ljusintensiteten mäts och jämförs med den utsända intensiteten. Provets absorbans är skillnaden mellan utsänd intensitet och den intensitet som uppmäts av detektorn, och absorbansen kan plottas mot våglängden i en graf. En schematisk bild på IR-spektrometri visas i figur 8. Referensmätning görs för att få bort bakgrundsljus.

Bindningar i olika funktionella grupper absorberar olika våglängder av ljuset, och ger därmed olika toppar i grafen, vilket möjliggör identifikation med hjälp av tabeller. Istället för absorbans kan ämnets transmittans mätas, det vill säga hur mycket intensitet ämnet släpper igenom, vilket är inversen av absorbansen. Transmittansen plottas mot vågtalet, den reciproka våglängden med enhet cm^{-1} . Resultaten jämförs med tabellerade litteraturvärden för att identifiera de funktionella grupperna i provet.

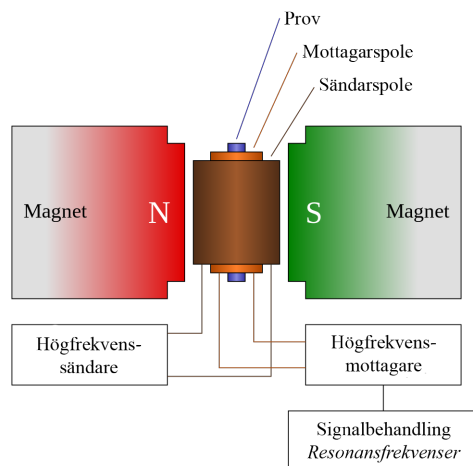


Figur 8: Schematisk bild öven en IR-spektrometer. Från [18], Creative Commons.

2.6.2 NMR

Kärnmagnetisk resonansspektroskopi, *NMR*, är en analysmetod som används för att identifiera molekyler inom organisk kemi och biokemi. Metoden bygger på att atomkärnor hos isotoperna ^1H och ^{13}C har ett spinn och en viss laddning som ger ett magnetiskt moment. Elektromagnetisk strålning tillförs det analyserade provet som ändrar orienteringen av spinnets hos protonerna. När provet sedan absorberar energi hamnar spinnets i sitt ursprungliga läge, vilket illustreras med en resonanssignal som i sin tur kan åskådliggöras i form av en topp i ett program på en dator [17]. En schematisk bild på NMR visas i figur

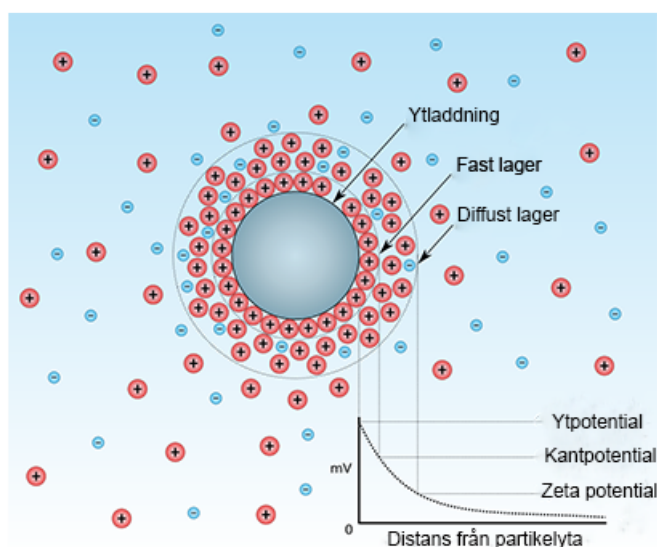
9. ^1H -NMR används i projektet för att säkerställa att den modifierade hemicellulosan, HBAX, har erhållit en epoxibutan som substituēt i sin struktur.



Figur 9: Schematisk bild på NMR. Från [19], omarbetad med tillstånd.

2.6.3 Zetapotential

Zetapotentialmätningar har som mål att mäta den elektriska potentialen, det vill säga laddningsstyrkan hos partiklar som stabiliserar kolloider. Den totala laddningen hos en partikel består av två lager som omringar partikeln, vilket illustreras i figur 10. Ett inre lager av joner hårt bundna till partikeln som rör sig med partikeln i lösningen omringat av ett yttre lager som är en del av bulkfasen av vätskan och som rör sig i lösningen[20]. Laddningen mellan de båda lagren kallas zetapotential. I studien ska zetapotentialanalysen verifiera att alla typer av modifierad CNC har fått ändrad ytladdning. Att ytladdningen minskat indikerar att de laddade grupperna på ytan av CNC bytts ut till mindre laddade kolvätekedjor vid modifiering. Genom att jämföra modifierad CNC med omodifierad kan det säkerställas att modifikation har skett.



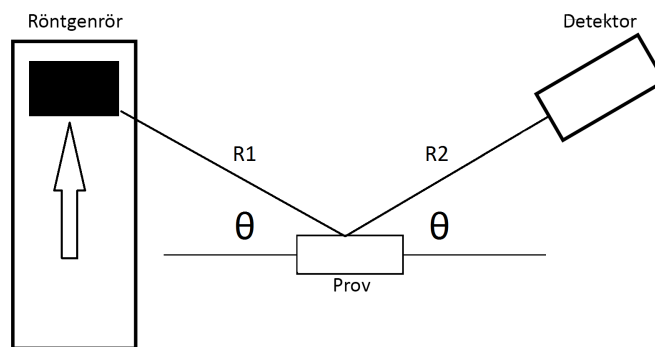
Figur 10: Teoretisk bild på laddning runt en molekyl, enligt [21], omarbetad med tillstånd.

2.6.4 XRD

Röntgendiffraktion, XRD, är en av de vanligaste och mest effektiva analysmetoderna för fasta material och används främst för att bestämma kristalliniteten hos ett prov. En kristallin struktur definieras som att en enhetscell upprepas regelbundet i sin struktur [22].

I röntgendiffraktion sänds en monokromatisk röntgenstråle mot ett prov där det interagerar och sprids av elektroner i provet. Spridningsvinklarna relativt provet mäts av en detektor, och intensiteten på de detekterade röntgenstrålarna är proportionell mot antalet elektroner i provet. Detektorn kan vara rörlig, och skannar då ett område av 2θ . En schematisk bild av XRD redovisas i figur 11.

I projektet används XRD för att verifiera att CNC har en kristallin struktur och att modifikationen på CNC_{but} inte påverkar kristalliniteten. Detta påvisas genom en topp runt 20 grader enligt [23]. I enlighet med [24] borde inte modifikationer på ytan påverka kristalliniteten och därför behåller hydroxibutylrad CNC sin kristallstruktur.



Figur 11: Schematisk bild på en uppställning av apparaturen i XRD.

2.7 Syrebarriär

Syregenomsläppligheten hos material kan styras av ett materials affinitet för syremolekyler eller dess tjocklek. Det finns en del standardmetoder vid en syrepermeabilitetsmätning, varav ett flertal använder sig av en maskin kallad Mocon OX-TRAN [25]. Den mäter *diffusionshastigheten för syre, OTR*, vilket beskriver mängden syre som passerar genom ett material per tidsenhet vid en given temperatur och ett givet partialtryck för syre. Enheten för OTR är således $cm^3 O_2/(m^2 \cdot dag)$.

När en standardmätning görs som i [26] med hjälp av en OX-TRAN placeras provet i en hållare mellan två klimat. Den ena sidan är då ofta luft eller ren syre medan den andra sidan är inert. Luftfuktighet och temperatur ställs in, varpå hur mycket syre som transporteras från ena sidan till den andra mäts.

2.8 Vattenpermeabilitet

En metod för att bestämma hur mycket vätska som diffunderar genom en film är att använda Ficks lag. Denna visas i ekvation 1 enligt [27] där D är diffusionskoefficienten med enhet m^2/s , A är diffusionsytan i m^2 och h är i detta fall filmtjockleken uttryckt i m .

ΔP är tryckskillnaden på var sida av filmen uttryckt i Pa som beror på luftfuktigheten och fungerar som drivkraft för diffusionen. Barriäregenskaperna kommer att kvantifieras med faktorn D , där ett högt värde innebär att mycket vätska transporteras genom filmen.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A * D}{h} * \Delta P \quad (1)$$

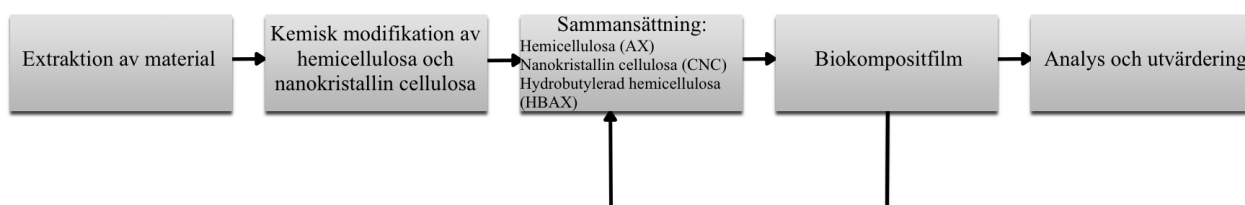
Avdunstningshastigheten, $\frac{dm}{dt}$, som uttrycks i kg/s , bestäms praktiskt genom flera mät-punkter där massan avdunstat vatten genom filmen mäts. Genom en linjär regression av dessa punkter ges en lutning, k , angivet i g/min . Denna lutning används för att bestämma diffusionshastigheten för vattenånga, *Water Vapor Transmission Rate*, $WVTR$, vilken beskrivs i ekvation 2.

$$WVTR = \frac{k \cdot 60 \cdot 24}{A} \quad (2)$$

där $WVTR$ beskrivs i $g m^{-2} d^{-1}$ och detta värde kan användas för att jämföra vattenpermeabiliteten hos olika material. Genom att multiplicera $WVTR$ med filmtjockleken fås ett jämförande värde i de fall där filmernas tjocklek skiljer sig åt [28].

3 Metod

För att kunna göra filmer extraherades först startmaterialen hemicellulosa och CNC fram. Därefter modifierades dessa för att eventuellt förbättra film- och barriäregenskaper, varpå filmer framställdes och analyserades. Även de modifierade startmaterialen analyserades med omodifierat material som referens för att säkerhetsställa att rätt modifiering hade uppnåtts. Beroende på huruvida filmerna höll ihop och besatt de eftersökta egenskaperna varierades den kemiska sammansättningen iterativt. Projektplanen som utgicks ifrån beskrivs överskådligt i figur 12.



Figur 12: Schematisk bild över de planerade projektmomenten.

3.1 Extraktion av hemicellulosa

Hemicellulosa extraherades fram ur kornskal. Protokoll för extraktion varierar beroende på val av råvara, men har en del gemensamma faktorer. Extraktion ur kornskal gjordes enligt bilaga C.1 och inleddes med att provet kokades för att avlägsna stärkelse, vilket följdes upp av behandling med syra för att separera proteiner och fetter. Därefter utfördes en delignifiering genom att natriumklorit tillsattes vilket bryter de kovalenta bindningarna mellan hemicellulosa och lignin. För bästa effekt enligt [29] utsattes provet därefter för

alkaliska betingelser vilket fick cellulosan att svälla. Reduktionsmedel tillsattes för att inte bryta ned hemicellulosan. Cellulosan fälldes ut genom att lösningen neutraliserades med HCl. Efter att cellulosan filtrerats fälldes hemicellulosa ut genom att etanol tillsattes. Slutligen gjordes en dialys på fällningen för att separera bort salter. När salterna hade avlägsnats återstod enbart att centrifugera materialet för att erhålla fast hemicellulosa som kunde användas till filmer. För noggrant protokoll gällande utförande, se C.1.

3.2 Framställning av CNC

I enlighet med protokollet i bilaga C.2 blandades cellulosa från extraktionen av hemicellulosa med 64 vikts-% *svavelsyra*, H_2SO_4 , som värmts till $45^\circ C$. Blandningen rördes om i 2 timmar, varefter den späddes ut i dubbla volymen destillerat vatten. Efter centrifugering sattes den nanokristallina cellulosa på dialys och supernatanten omhändertogs för avfallshantering. Hydrolys utfördes även på mikrokristallin cellulosa, *CMC*, då det är det standardiserade arbetssättet för framställning av CNC och används därför som referens, se bilaga C.3.

3.3 Modifikationer

3.3.1 Hydroxibutylering

För att hydroxibutylera ett prov krävdes först en aktivering med *natriumhydroxid*, $NaOH$ som fick Na^+ -joner att reagera med hydroxylgrupper på ytan av CNC respektive AX. Aktiveringen skedde vid $60^\circ C$ under omrörning i en timme. Efter aktivering tillsattes 1,2-epoxibutan och läts stå i $60^\circ C$ i ytterligare en timma, vilket ledde till att många hydrofila hydroxylgrupper byttes ut mot mer hydrofoba 2-hydroxibutylgrupper. Proceduren kan ses i sin helhet i bilaga C.4 för AX och bilaga C.5 för CNC.

3.3.2 Modifiering med Azetidiniumsalt

Genom att använda ett dihexylazetidiniumsalt påverkades sulfatgrupper i CNC som beskrivs i [15], och gjordes enligt protokoll C.6. För att utföra denna modifikation så löstes först CNC upp i *dimetylsulfoxid*, *DMSO*, och sonikerades för att dispergera provet. Ett dihexylazetidiniumsalt adderades sedan i 1:1 molförhållande till CNC och reaktionen läts sedan ske vid $90^\circ C$ i 24 timmar. Därefter tillsattes etanol för att skapa fällning som sedan dekanterades av. Slutligen sattes provet på dialys för att separera bort oönskade salter från provet till det omgivande vattnet.

3.4 Filmbildning

Till en början utvärderades både omodifierade och modifierade startmaterial för upplösning i olika lösningsmedel. Beroende på om proverna gick att lösa upp eller inte kunde sedan slutsatser dras om vilka material och modifieringar som kunde användas vidare.

För att bilda filmer användes en metod som kan ses i bilaga C.7. Först bestämdes kompositionen av polymerer. Komponenterna vägdes upp i en förvägd plastburk med lock.

Exempelberäkning för massorna som vägdes upp presenteras i bilaga A.1. Därefter tillsattes vatten i en tillräcklig mängd för att täcka ytan så att en film skulle kunna bildas. Andelen material gentemot vatten, alltså torrhalten, sattes oftast till cirka 3 vikts-%. Därefter sonikerades blandningen cirka 3x15 sekunder eller tills det att större bitar gått i lösning. Därefter hälldes lösningen upp jämnt i en petriskål och bubblor pipetterades bort. Petriskålen sattes sedan på avdunstning. För att erhålla en lämplig avdunstningshastighet och luftfuktighet gjordes sedan en enkel konstruktion där en behållare, exempelvis en hink eller stor skål, täckte över petriskålen. Behållaren ordnades så att det bildades en luftspalt för att erhålla en långsam avdunstning.

Utifrån variabelförsök, där flera olika lösningsmedel och blandförhållanden av hemicellulosa- och CNC-derivat användes, utvärderades vilka blandningar som bildade filmer och deras mekaniska egenskaper såsom sprödhet. Därefter valdes sex olika lovande sammansättningar ut för djupare analys. Alla dessa filmer valdes med vatten som lösningsmedel. Dessa sex filmer analyserades med avseende på syre- och vattenpermeabilitet.

Av intresse gjordes även en film bestående av AX, en droppe polysiloxan och vatten som lösningsmedel för att kunna studera vilken inverkan polysiloxan hade på filmen.

3.5 Förberedelse inför analys

3.5.1 IR

För att förbereda prov för IR spektroskopi torkades små mängder av provet, tillräckligt för att kunna synas och plockas upp. Minst 2 mg prov vägdes upp på en bit aluminiumfolie och 300 mg kaliumbromid vägdes sedan upp enligt manualen till instrumentet. Prov och kaliumbromid överfördes till en mortel där de båda massorna mortlades ihop till ett homogent finmalt pulver. Det mortlade pulvret överfördes till ett pressverktyg och sattes sedan i en hydraulpress för att pressa materialet under en vikt av 8 ton enligt instruktion för instrumentet. Detta resulterade i en platt halvgenomskinlig tablett, vilken lades i ett inmatningschip som placeras i IR-spektrometern. Därefter kördes spektrometern först en gång utan prov för att detektera bakgrundseffekter som dras bort från erhållna spektra, sedan kördes spektrometern med provet i, varefter ett spektrum kunde avläsas. De spektra som erhöles analyserades därefter utifrån tabell i [30].

3.5.2 NMR

Vid NMR-spektroskopi förbereddes provet genom att väga upp cirka 50 mg prov i ett smalt provrör, därefter tillsattes 0,75 ml D₂O till provröret som skakades och värmdes upp lite tills provet löst sig. Provet analyserades och data behandlades i programmet MestReNova.

3.5.3 Zetapotential

Prov som analyserades med zetapotential förbereddes genom att lösa upp prov i milliQ-vatten. Provlösningen innehöll 10 ml milliQ-vatten och 0,05 vikts-% av lösningen bestod av prov. Först bestämdes torrhalt för respektive prov med IR-våg och sedan vägdes rätt mängd upp i plastburkar. För att provet skulle dispergera ordentligt i vatten sonikerades

lösningarna med 40% amplitud 3x10 sekunder. En halv sked jonbytare tillsattes och samtliga provlösningar sattes sedan på omrörning över natt. Innan analys filtrerades jonbytare bort med metallfilter. Vid analys tillfördes 3-4 ml provlösning med spruta in i en kyvett anpassad för zetapotentialanalys.

3.5.4 XRD

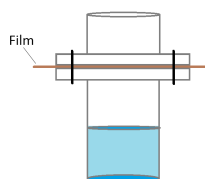
XRD användes för att analysera prov i pulverform där kristalliniteten hos CNC och CNC_{but} verifierades. Provet torkades och mortlades till pulver som sedan överfördes till en provhållare. Med hjälp av en glasskiva plattades sedan pulvret till så att nivån var jämn med resten av ytan på provhållaren. Därefter sattes provhållaren in i XRD-apparaten. Sedan kördes mätningen med standardinställningarna 10-60°C med stegstorlek på 0,024 och 1,5 sekunder per steg, vilket tog ungefär en timme.

3.5.5 Syrepermeabilitet

För att mäta syrepermeabiliteten hos filmerna skickades de till TetraPak i Lund. Analyserna gjordes med hjälp av en maskin som heter Mocon OX-TRAN. Där användes en *relativ fuktighet*, RH , på 50 % samt 80 %. Resultaten gav en syretransmissionshastighet angiven i $cm^3/m^2/dag$. Filmernas syregenomsläpplighet jämfördes med en PET-film som referensprov.

3.5.6 Vattenpermeabilitet

Innan vattenpermeabilitet bestämdes hos filmerna mättes tjocklek på fem olika ställen på respektive film och ett medelvärde togs sedan fram. Vattenbarriäregenskaper hos filmerna mättes med hjälp av en provbehållare där vatten fylldes i botten på behållaren. Filmen fästes genom att botten och överdelen skruvades ihop så det blev tätt, se figur 13. Därefter vägdes provbehållaren med provet regelbundet under en dag för att bestämma hur snabbt vattenånga diffunderade genom filmen. En referensvikt användes vid varje mättillfälle för att kompensera för eventuella skillnader i vågen.



Figur 13: Utrustning för mätning av vätskebarrär hos filmen

Med hjälp av datan från vägningarna plottades den avgivna massan vatten mot tiden där en regressionslinje togs fram. Lutningen av denna regressionslinje användes sedan i ekvation 1 för att få fram WVTR. Diffusionsarean för samtliga prover var 113 mm^2 . Dessa värden jämfördes sedan med en film av *nanofibrillcellulosa*, NFC , eftersom det är en film som liknar filmerna i denna studie. För att ta hänsyn till filmtjockleken gjordes även en jämförelse av normaliserad WVTR, $WVTR_{norm}$, där WVTR multiplicerades med filmtjockleken i ekvation 2.

4 Resultat

4.1 Filmbildning

I tabell 1 redovisas filmer med ingående ämnen, deras sammansättningar och om filmerna var filmbildande eller inte. De sammansättningar som resulterade i film i tabell 1 användes för att undersöka syre- och vattenpermeabilitet. I figur 14 redovisas resultatet av en bra film som innehåller CNC_{but} , HBAX och AX. I bilaga B.4, figur 26-28 visas bilder av filmer med HBAX och AX i olika sammansättningar. Det kan ses att större andel HBAX resulterar i fler sprickor. Ytterligare ett beaktansvärt resultat är en film som bildats av AX och en droppe mjukgörande polysiloxan, upplöst i vatten. Den filmen blev len och mindre spröd än de filmer som framställts utan tillsatsämnet. Inga vidare försök gjordes dock med polysiloxan.

Tabell 1: Resultat av filmbildning med ingående ämnens sammansättningar lösta i vatten.

Ingående ämnen	Sammansättning [%]	Filmbildande
AX	100	Ja
AX + CNC	97/3	Ja
AX + CNC_{but}	97/3	Ja
AX + HBAX	75/25	Nej
AX + HBAX	50/50	Nej
AX + HBAX	25/75	Nej
AX + HBAX	93/7	Ja
AX + HBAX + CNC_{but}	90/7/3	Ja
AX + HBAX + CNC_{but}	90/9/1	Ja

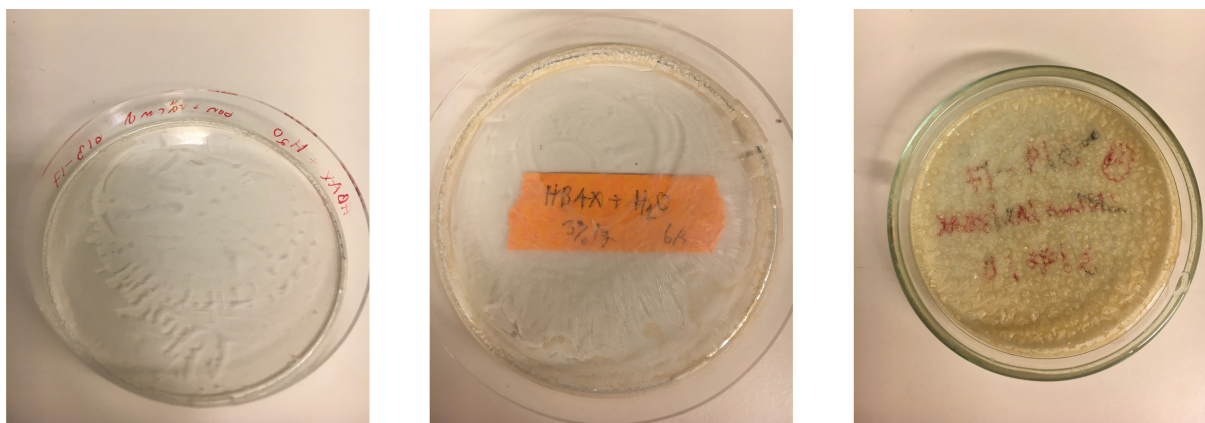


Figur 14: Bild av en film bestående av AX, HBAX och CNC_{but} med sammansättningen 90:9:1.

En redovisning av misslyckade filmer lösta i vatten med olika ingående ämnen med tillhörande kommentarer redovisas i tabell 2. I figur 15 redovisas hur olika vikts-% HBAX påverkar filmbildning, den vänstra bilden visar det prov med lägst halt och bilden till höger den med högst halt. I figur 29 i bilaga B.4 presenteras resultatet av en film endast bestående av CNC löst i vatten, vilket visar på att filmen blev mycket skör och kanterna drog sig uppåt och inåt.

Tabell 2: Misslyckade filmer lösta i vatten.

Ingående ämnen	Kommentar
CNC _{az}	ej film
CNC _{az}	sonikerad, ej film men jämnt lager
CNC _{az} + HBAX	ej film, öar av material
CNC _{but,az}	tunn, grumlig och spröd film
CNC _{but}	sonikerad och värmd, tunn transparent film
HBAX	ej film
HBAX (ca 3wt%)	ej film, kristaller
HBAX (ca 5wt%)	ej film, större kristaller
CNC	transparent film, kanterna har vikt upp sig, spröd

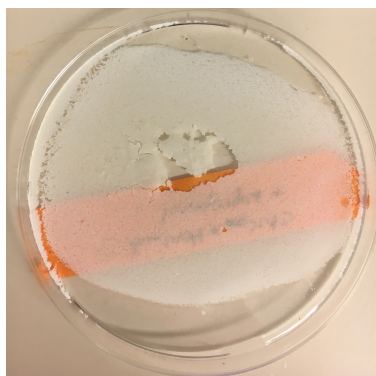


Figur 15: Filmförsök av HBAX löst i vatten med stigande koncentration HBAX från vänster till höger.

I tabell 3 redovisas misslyckade filmer där olika lösningsmedel användes. Som ses i figur 16 bildade CNC_{az} och HBAX löst i isopropanol pulver efter att lösningsmedlet avdunstat.

Tabell 3: Misslyckade filmer lösta i olika lösningsmedel.

Ingående ämnen	Lösningsmedel	Kommentar
CNC _{az} + HBAX	DMSO	tunn och spröd film med pulver på ytan
CNC _{az} + HBAX	isopropanol	ej film, kompakt pulver
CNC _{but,az}	etylacetat	allt material har smält samman med petriskålen
CNC _{but}	1-propanol	pulver
HBAX	isopropanol	pulver som sitter fast i petriskål
HBAX	etanol	ej film, grumlig



Figur 16: CNC_{az} och HBAX lösta i isopropanol.

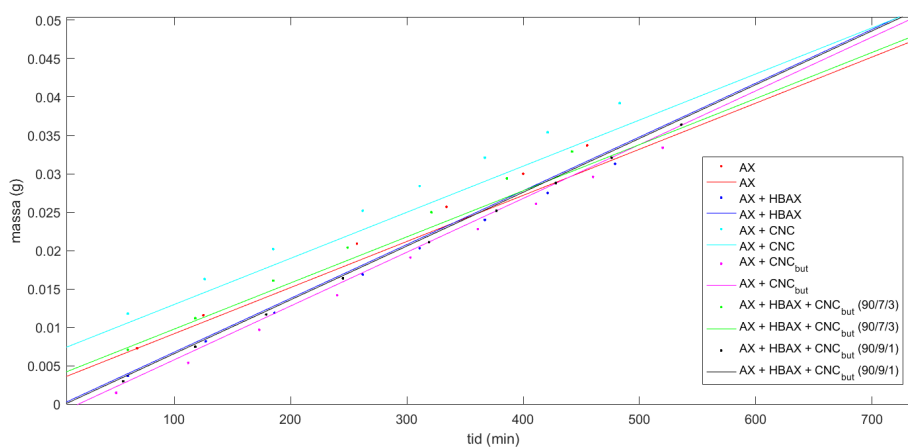
4.2 Syre- och vattenbarriär

I tabell 4 visas syrepermeabiliteten för de proverna som skickades till TetraPak, men också för en PET-film som användes som referens. OTR mättes både vid RH 50 % och RH 80 %. Dock höll inte filmerna vid RH 80 %, och därför kunde inga värden erhållas.

Tabell 4: Resultat av mätningar på syrepermeabiliteten.

Ingående ämnen	Samman-sättning [%]	OTR RH 50 % [cm ³ /(m ² ·d)]	OTR RH 80 % [cm ³ /(m ² ·d)]
AX	100	0,001	-
AX + HBAX	93/7	0,001	-
AX + CNC	97/3	0,001	-
AX + CNC _{but}	97/3	0,001	-
AX + HBAX + CNC _{but}	90/7/3	0,001	-
AX + HBAX + CNC _{but}	90/9/1	0,001	-
PET-film	100	0,004	-

I figur 17 visas den avgivna massan vatten mot tiden för de sex olika proverna, med en regressionslinje där k-värdet presenteras i tabell 5.



Figur 17: Resultat av WVTR-mätningar.

I tabell 5 beskrivs k-värdet, filmtjockleken, WVTR, och normaliserade WVTR där värdet multiplicerats med filmtjockleken för de sex proverna. Även referensvärdena för en NFC-film och en PET-film, som är tagna ur [28] och [31], redovisas i tabell 5.

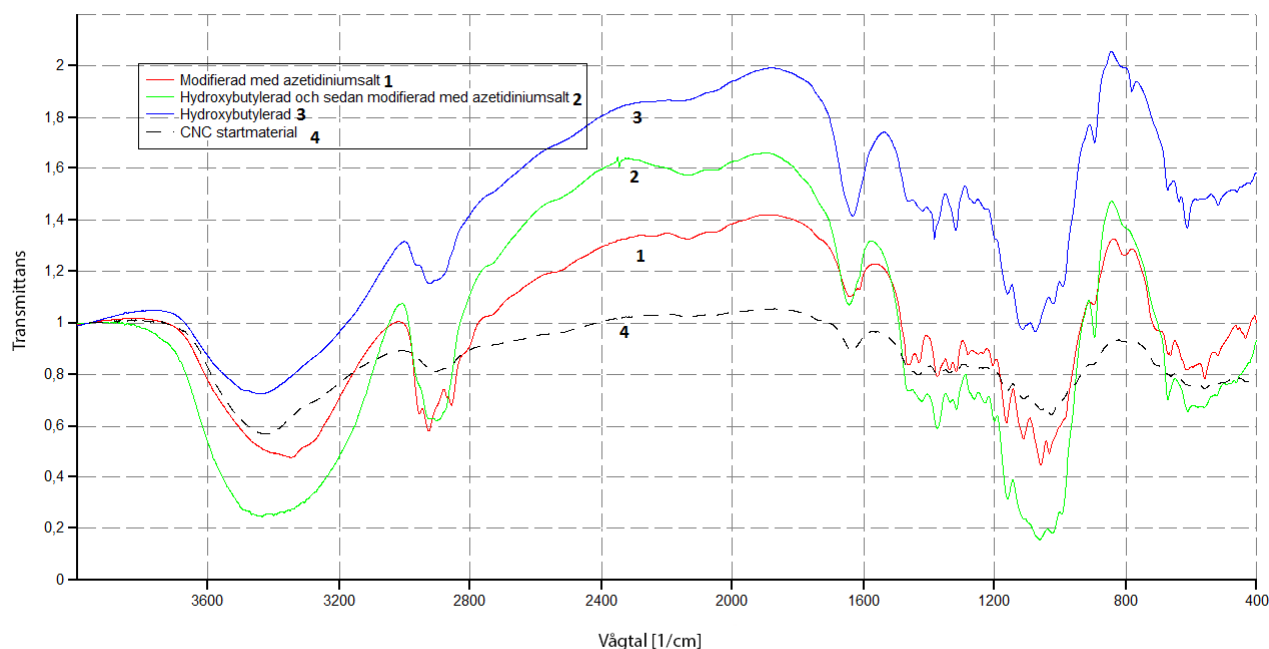
Tabell 5: Resultat för mätningar av vattenbarriär för de lyckade filmerna och referensvärdena för en PET- och NFC-film.

Ingående ämen	Samman-sättning [%]	Filmtjock- lek [mm]	k-värde [g/min]	WVTR [g / (m ² ·d)]	WVTR _{norm} [g · mm / (m ² ·d)]
AX	100	0,1002	$6 \cdot 10^{-5}$	764,6	76,61
AX + HBAX	93/7	0,0624	$7 \cdot 10^{-5}$	892,0	55,66
AX + CNC	97/3	0,0624	$6 \cdot 10^{-5}$	764,6	47,71
AX + CNC _{but}	97/3	0,0748	$7 \cdot 10^{-5}$	892,0	66,72
AX + HBAX + CNC _{but}	90/7/3	0,0468	$6 \cdot 10^{-5}$	764,6	35,78
AX + HBAX + CNC _{but}	90/9/1	0,1042	$7 \cdot 10^{-5}$	892,0	92,95
NFC-film	100	0,120	-	900	108
PET-film	100	0,120	-	50	6

4.3 Analys av material

4.3.1 IR

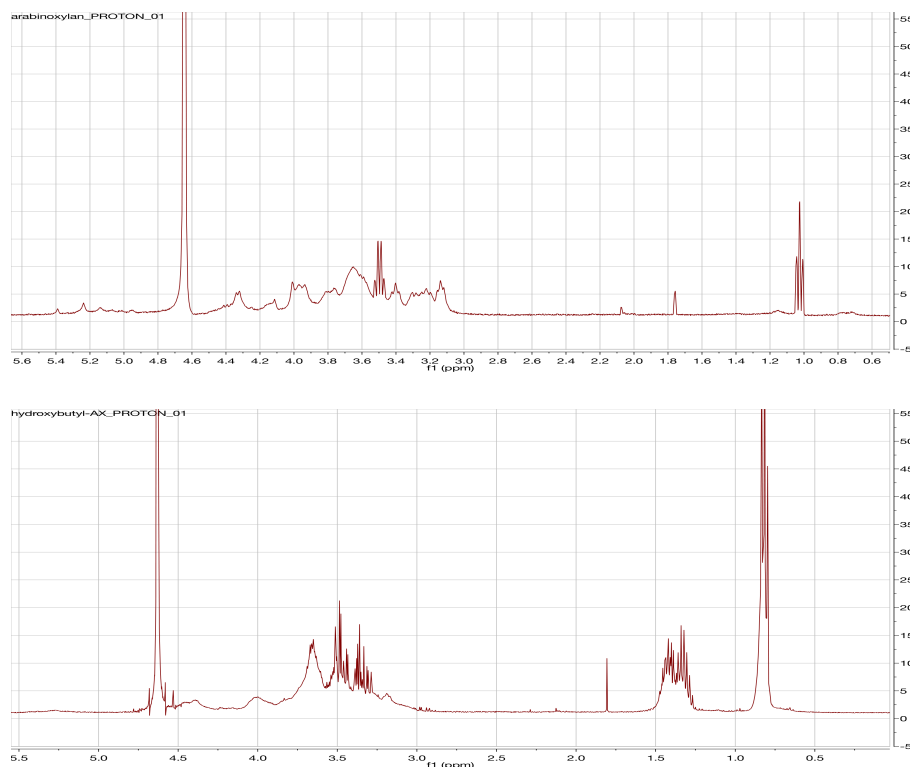
I figur 18 redovisas resultaten av IR-mätningar på CNC och modifieringarna CNC_{but}, CNC_{az} och CNC_{but,az}. En tydlig skillnad ses för CNC_{but,az} jämfört med CNC vid vågtalet 3400 cm⁻¹. Dalen för CNC_{az} är något längre än den för CNC vid vågtalet 3300 cm⁻¹. Dessutom finns det en markant skillnad för CNC_{but,az} och CNC_{az} vid vågtalet 2900 cm⁻¹ jämfört med CNC. Dock är signalen för CNC_{but} lägre än signalen för CNC vid vågtalet 2900 cm⁻¹. I bilaga B.1 finns även resultat för IR-mätningar på CNC och modifieringarna CNC_{but}, CNC_{az}, CNC_{az, but, 1} och CNC_{az, but, 2} redovisade.



Figur 18: Resultat av IR-mätningar.

4.3.2 NMR

I figur 19 ses två ^1H -NMR spektran, den övre för mätning på AX och den nedre för HBAX. I den övre bilden ses små toppar vid 5,1 till 5,4 ppm. Från nedre bilden i figur 19 kan en tripplett utläsas på en topp vid cirka 0,8 ppm. Därefter syns två toppar innehållande en kvartett och två dubletter. Sedan erhöles två toppar med dubbla dubletter mellan 3,2-3,6 ppm följt av en topp med 4 dubletter vid ca 3,7 ppm. Sist visas även en stor singlett vid ca 4,65 ppm, vilken motsvarar vatten som sönderfallit från lösningsmedlet D_2O . Utöver detta ses små toppar som spänner mellan 3,0 till 4,5 ppm i båda spektran. Substitutionsgraden för HBAX erhöles till 1,16 och beräkningar för bestämning hittas i bilaga B.2. Utseendet för strukturformeln av substituerad HBAX ses i figur 6.



Figur 19: NMR av AX i övre bilden och NMR av HBAX i undre bilden.

4.3.3 Zetapotential

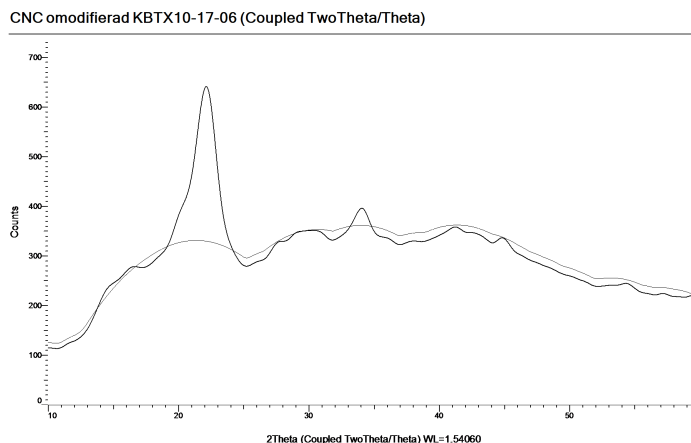
Resultatet från zetapotentialanalysen visas i tabell 6. Där kan ses att den negativa ytladdningen minskar efter att modifikationerna utförts. CNC_{but2} gjordes vid ett senare tillfälle än CNC_{but1} .

Tabell 6: Resultat av zetapotential

Ämne	Genomsnittlig ytladdning [mV]
CNC	-72.66
CNC_{az}	-41.62
CNC_{but1}	-33.06
CNC_{but2}	-37.48
$\text{CNC}_{but,az}$	-39.44

4.3.4 XRD

Figur 20 visar resultat från XRD på omodifierad CNC, där en topp vid 20 grader påvisar att ämnet är kristallint. Mätningen som utfördes på CNC_{but} gav inget givande resultat och visas i bilaga B.3, figur 25.



Figur 20: Resultat på XRD av omodifierad CNC utvunnen ur mikrokristallin cellulosa.

5 Diskussion

Syftet med projektet var att framställa filmer av biokompositer bestående av arabinoxylan och nanokristallin cellulosa. Materialen modifierades för att öka deras hydrofobicitet genom att ersätta hydroxyl- och sulfatgrupper med opolära grupper såsom hydroxibutyl- och dialkylazetidiniumgrupper. Både omodifierat och modifierat material blandades i olika sammansättningar för att framställa filmer. De framtagna filmernas barriäregenskaper skulle undersökas med fokus på syre- och vattenpermeabilitet.

5.1 Filmbildning

Filmer bildades av både startmaterialen CNC och hemicellulosa och modifieringar av dessa. Svårigheter uppstod då azetidiniumderivat samt HBAX användes. Även modifieringen $\text{CNC}_{az, but}$ hade problem att bilda filmer ihop med andra ämnen. De slutgiltiga filmerna bestod av CNC_{but} , HBAX och de omodifierade varianterna. Detta eftersom det fortfarande var av intresse att se till exempel hur HBAX presterade tillsammans med de andra materialen. I den ursprungliga projektplanen var målet att använda HBAX som huvudbeståndsdel i filmerna men denna bildade inte sammanhängande filmer. HBAX bildade istället ett hårt material på botten av petriskålen när lösningsmedlet hade avdunstat, se figur 15. Troligtvis berodde det på polymerkedjornas konformation, det vill säga att de inte ordnat sig på ett sätt som bildar en filmstruktur.

Det är viktigt att poängtera att filmbildning var en ny företeelse för projektgruppen och således krävdes en viss inlärningsperiod för att lyckas producera filmer av god kvalitet. Det innebär att vissa lösningsmedel och sammansättningar, som misslyckats, potentiellt skulle kunna ge positiva resultat vid ett nytt försök. Filmer hade kunnat bildas i mer kontrollerade miljöer, med andra lösningsmedel eller på alternativa sätt såsom genom pressning av

materialet, vilket hade kunnat leda till nya resultat. I fallet med fler lösningsmedel hade hänsyn behövt läggas på avdunstningshastighet och om lösningsmedlet är kompatibelt med det filmbildande materialet. Till exempel är DMSO ett väldigt bra lösningsmedel och det enda som lyckades lösa upp några av modifikationerna med azetidiniumsalt, men DMSO har en kokpunkt på 189°C [32], vilket leder till att avdunstning i rumstemperatur sker för långsamt för att ge resultat.

Något som kan ge intressanta resultat är tillsats av additiv till filmerna. Ett mjukgörande additiv, silikonolja, sattes till en av filmerna under projektets gång och resulterade i en mindre spröd film. På grund av projektets tidsram genomfördes inga vidare försök med additiv, men tillsatsämnen skulle potentiellt kunna förbättra filmernas egenskaper.

5.2 Modifikationer

De modifikationer som gjordes involverade hydroxibutylering via epoxibutan samt modifikation med azetidiniumsalt. Arabinoxylan hydroxibutylrades endast medan nanokristallin cellulosa modifierades i olika kombinationer av båda modifikationerna. Då båda modifikationerna genomfördes i följd visade det sig dock att det endast fungerade att först hydroxibutylera provet och därefter addera azetidiniumsalt. Sulfatgrupper är bra lämnande grupper och under basiska betingelser kommer sulfatgruppen lämna då bas adderas till CNC vid första aktiveringssteget i hydroxibutyleringen. Eftersom azetidiniumgruppen är bundet till sulfatgruppen lämnar även denna vilket innebär att modifikationen har misslyckats. Då epoxibutan tillsätts kommer den att reagera med azetidiniumgruppen eller hydroxylgrupper på CNC, och därmed bilda CNC_{but} med lägre substitutionsgrad. Efter tillsats av epoxibutan och centrifugering bildades ett ytskikt i provrören och IR-analys i figur 22 av detta skikt indikerar att de modifierade sulfatgrupperna har lämnat CNC-molekylen och att azetidiniumgruppen kan ha reagerat med epoxibutan. Därmed är det troligt att hydroxibutyleringen måste ske innan azetidiniummodifikationen för att uppnå ett lyckat resultat.

Modifikationen av CNC med azetidiniumsalt är ett nytt och relativt outforskat område, vilket innebär att det finns begränsad mängd bakgrundsmaterial att konsultera. Därför framhävs det att eventuell vidareutveckling av projektet kan inkludera azetidiniumsalter trots att modifikationen i detta projekt inte gav några användbara resultat.

5.2.1 Alternativa modifikationer

Alternativa kemiska modifikationer som kan vara intressanta är exempelvis förestring av molekylerna. Problemet med en ester är dock att bindningen lättare klyvs jämfört med den eter som bildats från hydroxibutyleringen. På grund av den förhöjda labiliteten som en sådan modifikation hade medburit prioriterades den bort i projektet. En annan möjlig modifikation är butylering med exempelvis butyljodid då jodid är en bra lämnande grupp. En sådan reaktion borde medföra att hydrofobiciteten ökar men att en restprodukt samtidigt bildas i form av natriumjodid. En sådan restprodukt måste omhändertas, vilket kan vara problematiskt, framförallt vid en eventuell uppskalning av processen. Ytterligare ett exempel på en eventuell modifikation är oxidation av hydroxylgrupperna på molekylerna till ketoner, vilket också borde göra materialet mer hydrofobt. Tvärbinding av polymerkedjor, genom användning av exempelvis diepoxibutan, är också ett möjligt alternativ.

Ett område som inte hunnit undersökas i projektet är hur modifikationerna presterar beroende på substitutionsgrad från hydroxibutyleringen. Om HBAX hade haft en annan substitutionsgrad hade den potentiellt lättare kunnat bilda ett tätare nätverk, vilket i sin tur hade påverkat filmegenskaperna. Fler försök där substitutionsgraden varierats på modifikationerna hade således kunnat ge annorlunda resultat på både film- och barriäregenskaper än de som erhöles.

5.3 Syre- och vattenpermeabilitet

Vid analys av barriäregenskaper var resultaten till en viss mån oberoende av filmsammansättningen, enligt mätningarna av både OTR och WVTR. För WVTR erhöles däremot stora skillnader vid normalisering av resultaten, $WVTR_{norm}$, där värdet varierade mellan $\sim 35-92 \text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ för de olika filmerna. Det minsta värdet innebär en relativt god vattenbarriär jämfört med en PET-film från litteraturen som, med samma metod, hade värdet $6 \text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. Normaliseringen innebär dock multiplikation av det uppmätta värdet på avdunstningshastigheten med respektive filmtjocklek. Eftersom filmerna inte var uniforma i sin tjocklek togs, vid mätning, ett medelvärde från endast ett fåtal mätpunkter över hela filmen som filmtjocklek. Huruvida normalisering på detta sätt är tillförlitligt går således att ifrågasätta, och därmed även det normaliserade resultatet. Inget mönster upptäcktes heller för dessa värden, då filmerna med högst och lägst värden båda bestod av AX, HBAX CNC_{but} i relativt snarlika mängder. I övrigt uppvisade filmerna ett värde på onormaliserad WVTR som var lägre än det för en NFC-film. WVTR anses av ovanstående anledningar vara ett rimligare resultat än det normaliserade värdet.

Variationen som finns i WVTR kan bero på att mätningarna utfördes på olika dagar då vädret påverkar lufttryck och luftfuktighet. Ett högre lufttryck leder till ett större yttre tryck vilket reducerar diffusionen genom filmen. Luftfuktigheten bör även påverka diffusionen då en lägre yttre luftfuktighet orsakar en större koncentrationsgradient mellan insidan och utsidan av filmen. Ytterligare en faktor som kan påverka masstransporten av vatten är uppställningen av provbehållaren som användes vid mätningarna. Provbehållaren hade en hög höjd jämfört med tvärsnittsarean, vilket bör resultera i att luftmotståndet blir det hastighetsbestämmande steget för avdunstningen istället för filmens tjocklek.

Syrebarriärstesterna, som genomfördes av Tetra Pak, visade att de sex framställda biokompositfilmerna har samma OTR trots olika sammansättningar då mätningarna kördes i 50% RH. Detta är dock på grund av att samtliga filmer presenterade minsta möjliga värde som gick att mäta med utrustningen, vilket tyder på ett mycket bra resultat. I mätningen vid 80% RH krympte filmerna som inte innehöll CNC och de filmer som innehöll CNC gick sönder, varpå resultat på mätningar ej kunde erhållas. Att filmerna inte klarade testerna vid hög luftfuktighet är i enlighet med andra mätningar som utförts på Tetra Pak på material från naturliga källor.

Resultatet pekar på att tillsatsen av modifierad och omodifierad CNC, samt HBAX, till arabinoxylanfilmerna inte gav någon större effekt på barriäregenskaperna. Analys av en PET-film gav dock ett högre OTR vilket betyder att de i projektet framställda filmerna har lägre syrepermeabilitet och skyddar således potentiellt bättre mot syre än en PET-film. I andra mätningar som gjorts på Tetra Pak har filmer av liknande material vid RH 50 % dock inte kunnat jämföras med en PET-film. Resultatet indikerar alltså på mycket goda möjligheter för vidare utveckling av, de i projektet framställda, biokompositfilmerna.

5.4 Analysresultat

För att ta reda på om modifikationerna lyckats, samt bestämma substitutionsgrad valdes analysmetoderna IR, NMR, XRD och zetapotential. Detta valdes att kombineras med undersökning av vatten- och syrebarriäregenskaper för att kunna jämföra modifikationernas inverkan på slutprodukten. Inga av dessa analysmetoder visade dock hur filmbildningen såg ut eller gick till, det vill säga varför vissa sammansättningar bildade filmer medan andra inte gjorde det. En bildgenererande analys som svepelektronmikroskopi hade kunnat ge en konkret bild som komplement till tolkning av resultaten. På så sätt skulle konformationen hos polymerkedjorna kunna åskådliggöras och resultaten tydliggöras.

5.4.1 IR-resultat

En stark och bred signal i området runt $\sim 3200\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ kan indikera antingen O-H-bindningar eller N-H-bindningar i provet. Då proven som undersöktes ej innehöll några N-H-bindningar och att signalen var bred och trubbig i spektrat sedd i figur 18 påvisar att signalen härstammar från O-H-bindningar. Vid $\sim 2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ återfinns en signal som visar på att provet innehåller C-H-bindningar. Då de båda utförda modifikationerna resulterar i substituenten som till viss del består av kolkedjor, kommer antalet C-H-bindningar öka i provet och en tydlig signal synas i spektrat i figur 18. Då AX är en komplex molekyl med många olika typer av bindningar kommer ett IR-spektrum vara mycket svårtolkat vid vågtal $<2500\text{ cm}^{-1}$, och detta kombinerat med att de modifikationer som gjordes bör synas över $\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ innebär att dessa vågtal inte tas hänsyn till.

Då substitutionen på CNC sker på ytan kommer endast en liten del av arabinos- och xyloshetererna i kristallstrukturen reagera med epoxibutan. En avsevärd del av glukoshetererna ligger inuti kristallen, och har därmed inte möjlighet att reagera. Därför kommer substituenterna ge svaga signaler vid IR-spektroskopi, då det går många omodifierade glukosheter per modifierad enhet.

5.4.2 NMR-resultat

NMR-mätningarna visar på att en addering av hydroxibutylgrupper lyckats enligt tolkning i bilaga B.2. Beräkningar i bilaga B.2 visar även att en substitutionsgrad på i genomsnitt 1,16 hydroxibutylgrupper per monosackaridenhet erhållits, vilket vidare stärker att modifikationen lyckats. Att få ett procentuellt värde på substitutionsgraden är svårt då AX är uppbyggt av varierande beståndsdelar och av samma anledning varierar även antalet hydroxylgrupper per AX enhet. Det kan även nämnas att AX är en lång komplex molekyl och det blir därför svårare att dra säkra slutsatser från NMR mätningar jämfört med mindre molekyler.

5.4.3 XRD-resultat

Analysen med XRD verifierade att omodifierad CNC uppvisade kristallina egenskaper och kristallstrukturen antas kvarstå efter modifiering med 1,2-epoxibutan. Resultat från XRD-analys av CNC_{but} gav dock inget användbart resultat utan istället ett spektrum som bäst matchade en saltstruktur. XRD Mätningar av dessa typer av molekyler har gjorts i liten utsträckning och det är därför svårt att få de resultat som var väntade. Fler studier och upprening av proverna hade troligtvis kunnat ge mer svar, men valdes att inte

fokuseras på i den utsträckning som var nödvändig. Dess kristallinitet antas dock vara oförändrad i enlighet med andra studier.

5.4.4 Zetapotential-resultat

Den höga ytladdningen i tabell 6 på omodifierad CNC beror sannolikt på att hydroxylgrupperna deprotonerats i milliQ-vattnet som CNC:n dispergerades i. En orsak till att laddningen var lägre för CNC_{but} än den för CNC_{az} i tabell 6 kan bero på att då CNC_{but} framställdes så substituerades hydroxylgrupper, och som tidigare nämnts är sulfatgrupper bra lämnande grupper under basiska betingelser. Detta styrks av de erhållna resultaten från zetapotential där den negativa ytladdningen på CNC minskat efter modifikationerna. Med detta som bakgrund kan det anses rimligt att de genomförda modifieringarna gett önskat resultat.

6 Slutsatser

De producerade biokompositfilmerna uppvisade mycket goda syrebarriäregenskaper jämfört med ett referensprov bestående av en PET-film. Däremot kunde ingen väsentlig skillnad utifrån filmernas sammansättning påvisas. Vattenpermeabiliteten för samtliga utvärderade filmer var dock mycket lägre än den för en PET-film från litteraturen, och modifieringarna som gjorts visade sig inte påverka egenskaperna.

Filmer av hemicellulosa skulle kunna användas som syrebarriärer i livsmedelsförpackningar, förutsatt att de kompletteras av material som besitter bättre vattenbarriäregenskaper och görs mer robusta. Ytterligare utvärdering av modifieringar, eller tillsats av additiv, skulle dock eventuellt kunna göra biokompositfilmerna mer vattenavstötande och därmed minska behovet av annat material. Slutsatsen att dra är därmed att materialet har stor potential, men mer forskning behövs göras i området på effekten av olika modifieringar med andra framställningsbetingelser gällande filmbildning och reaktioner.

Källförteckning

- [1] Per Elvingson. "hållbar utveckling". I: (2017). <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/hållbar-utveckling>, hämtad 23 mars 2017.
- [2] Valentas m. fl. *Handbook of Food Engineering Practice*. New York: Boca Raton, CRC Press, 1997. ISBN: 0849386942.
- [3] Gunnar Hägg. *Allmän och oorganisk kemi*. Stockholm: Almqvist Wiksell Förlag AB, 1963.
- [4] Anders Södergren. "aluminium". I: (2017). <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/aluminium>, hämtad 15 mars 2017.
- [5] EON. "Vad är normal förbrukning?" I: (23 mars 2017). <https://www.eon.se/privat/for-hemmet/energiradgivning/normalfoerbrukning.html>, hämtad 4 april 2017.
- [6] Amit Saxena. *Nanocomposites based on nanocellulose whiskers*. Doktorsavhandling. 2013.
- [7] Sun. Run-Cang. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Bio-fuels and Technology 3rd ed*. Amsterdam: Elsevier, 2010.
- [8] Amar K. Mohanty, Manjusri Misra och Lawrence T. Drzal. *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*. CRC Press, 2005. ISBN: 978-0-203-50820-6. DOI: 10.1201/9780203508206.ch1.
- [9] Sabu Thomas Alaine Dufresne och Laly A. Pothan. *Biopolymer Nanocomposites*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2013.
- [10] Shimokawa m. fl. "Film formation and some structural features of hemicellulose fractions from Pinus densiflora leaves". I: *Journal of Wood Science* 61.1 (2015), s. 53–59. DOI: 10.1007/s10086-014-1440-0.
- [11] Severian Dumitriu. *Polysaccharides - Structural Diversity and Functional Versatility*. New York, USA: Marcel Decker, 2005. ISBN: 0-8247-5480-8.
- [12] Xiaoyue Mu och Derek G. Gray. "Formation of Chiral Nematic Films from Cellulose Nanocrystal Suspensions Is a Two-Stage Process". I: *Langmuir* (2014). <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la501741r>, hämtad 10 Maj 2017.
- [13] Livsmedelsverket. "E 463 - Hydroxipropylcellulosa". I: (). <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/tillsatser-e-nummer/sok-e-nummer/e-463---hydroxipropylcellulosa>, hämtad 10 maj 2017.
- [14] T. Nypelö m. fl. *Etherification of Wood-Based Hemicelluloses for Interfacial Activity*. 17. 2016, s. 1897. DOI: 10.1021/acs.biomac.6b00355.
- [15] Mikaela Börjesson och Gunnar Westman. *Branching of hemicelluloses through an azetidinium saltring opening reaction*. 2017, s. 1–8.
- [16] Sam Coneney. *Fundamentals of Phase Separation in Polymer Blend Thin Films*. Switzerland: Springer International Publishing, 2015. ISBN: 978-3-319-19398-4. DOI: 10.1007/978-3-319-19399-1.
- [17] George S. Chriz Gary M. Lampman Donald L. Pavia och James R. Vyvyan. *Spectroscopy*. Belmont, California: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2010.
- [18] Danh. "IR spectroscopy apparatus". I: *[Elektronisk bild]* (2011). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IR_spectroscopy_apparatus.svg, hämtad 15 mars 2017.

- [19] David Meisel. "NMR-Spektrometer". I: *[Elektronisk bild]* (2011). <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:NMR-Spektrometer.svg>, hämtad 15 mars 2017.
- [20] Suryadevara Babu. *Advances in Chemical Mechanical Planarization*. 80 High Street, Sawston, Cambridge: Elsevier, 2016.
- [21] User "larryisgood". "Diagram of zeta potential and slipping planeV2". I: *[Elektronisk bild]* (Februari 1, 2012). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagram_of_zeta_potential_and_slipping_planeV2.svg, hämtad 22 mars 2017.
- [22] Bertram E Warren och Lawrence F Dahl. *X-ray diffraction*. 2014. DOI: 10.1036/1097-8542.750600.
- [23] L. Segal m. fl. "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-ray Diffractometer". I: *Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana* (1959).
- [24] Gray DG Hasani M. Cranston ED Westman G. "Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals". I: *Soft Matter* (2008). <http://www.tetrapak.com/se/sustainability/responsible-sourcing/aluminium>, hämtad 8 Maj 2017. DOI: 10.1039/b806789a.
- [25] Mocon. "OX-TRAN® Model 2/21 Series". I: (). <http://www.mocon.com/instruments/ox-tran-model-2-21.html>, hämtad 10 maj 2017.
- [26] ASTM International. "ASTM F1927-14, Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector". I: *Soft Matter* (2014). <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?F1927-14>, hämtad 2 Maj 2017. DOI: 10.1520/F1927-14.
- [27] James Welty m. fl. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass transfer 6th Edition*. John Wiley & Sons Inc., 2014.
- [28] Anette Larsson, Iina Solala och Romain Bordes. *Liquid/gas water mass transport across nanofibrillated cellulose films: effect of surface hydrophobization*. Chalmers University of Technology, 2017.
- [29] Anders Höije m. fl. *Isolation and characterization of physicochemical and material properties of arabinoxylans from barley husks*. Vetenskaplig rapport. Biopolymer Technology, Department of Materials och Surface Chemistry, Chalmers University of Technology,
- [30] George S. Kriz Gary M. Lampman Donald L. Pavia och James R. Vyvyan. *Introduction To Spectroscopy, fifth edition*. Bellingham, Washington: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2010, s. 14–106.
- [31] Henry Wibawa. "Barrier properties of films, current technology applications." I: (). <https://www.slideshare.net/henkywibawa/barrier-properties-of-films-03-12>, hämtad 5 maj 2017.
- [32] Sigma-Aldrich. "Dimethyl sulfoxide". I: (). http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/d2650pis.pdf, hämtad 5 maj 2017.

Bilagor

A Beräkningar

A.1 Filmbildning

3 vikts-% material i lösning \rightarrow 0,45 g torrmaterial i cirka 15 ml vatten.

X_X - Andel av ämne X i torr film

$m_{tot, film}$ - Totala massan torr film

TH_X - torrhalt av ämne X .

$m_X = \frac{X_X \cdot m_{tot, film}}{TH_X}$ - Massan av ämne X som skall vägas upp.

Exempelberäkning 90 % AX, 7 % HBAX och 3 % CNC_{but}

$$X_{AX} = 0,9$$

$$X_{HBAX} = 0,07$$

$$X_{CNC_{but}} = 0,03$$

$$m_{tot, film} = 0,45 \text{ g.}$$

$$TH_{AX} = 47,4 \% = 0,474$$

$$TH_{HBAX} = 100 \% = 1$$

$$TH_{CNC_{but}} = 16,83 \% = 0,1683$$

$$m_{AX} = \frac{0,9 \cdot 0,45}{0,474} = 0,8544 \text{ g}$$

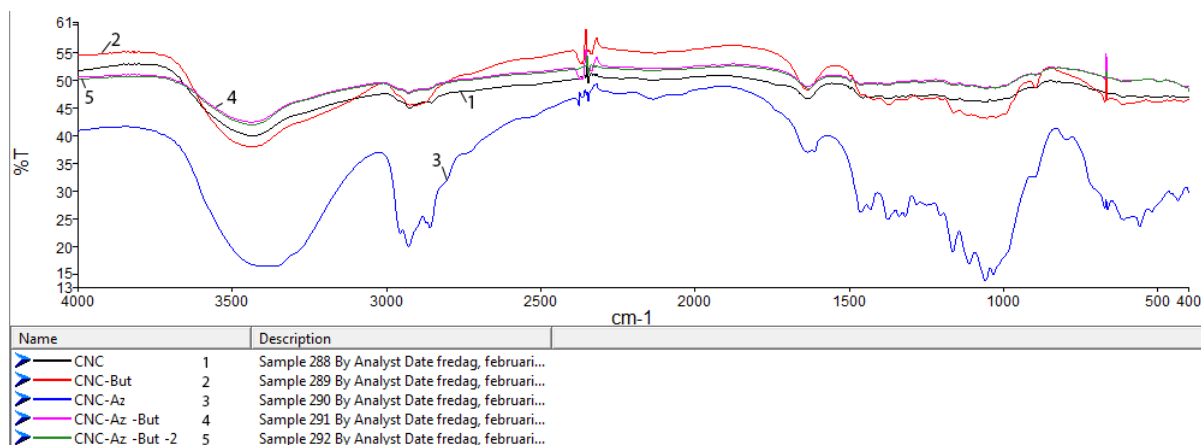
$$m_{HBAX} = \frac{0,07 \cdot 0,45}{1} = 0,0315 \text{ g}$$

$$m_{CNC_{but}} = \frac{0,03 \cdot 0,45}{0,1683} = 0,0802 \text{ g}$$

B Resultat

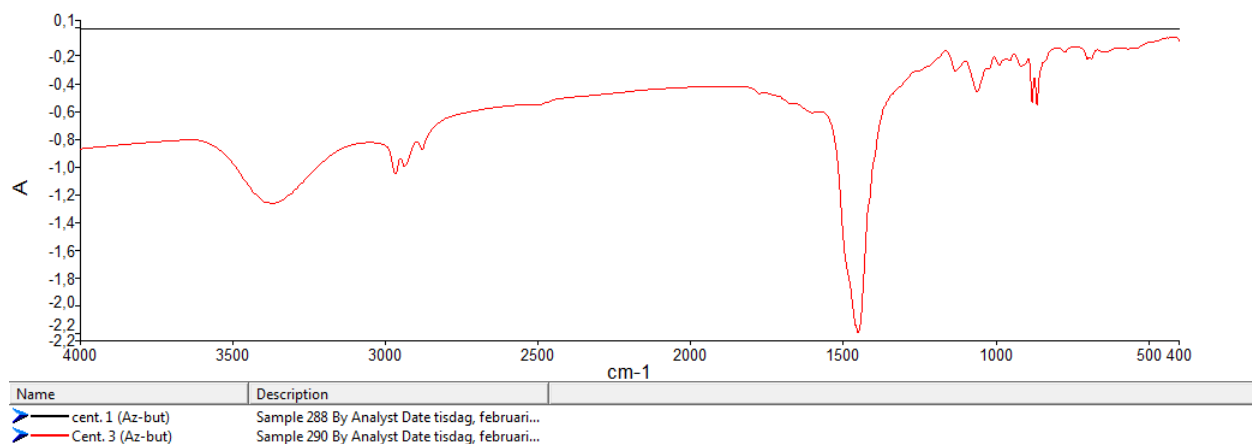
B.1 IR

I figur 21 illustreras resultat för IR-mätningar av CNC och av modifikationerna CNC_{but} , CNC_{az} , $CNC_{az,but,1}$ och $CNC_{az,but,2}$. Vid vågtalet 3400 cm^{-1} och 2900 cm^{-1} syns det inte mycket skillnad mellan båda analyserna av $CNC_{az,but}$ och CNC.



Figur 21: Resultat för andra IR-mätningarna.

I figur 22 redovisas resultatet för IR-mätningarna på ytskiktet för $CNC_{az,but}$.



Figur 22: Resultat för IR-mätningarna på ytskiktet för $CNC_{az,but}$.

B.2 Tolkning av NMR på HBAX

För att verifiera resultatet av NMR-mätningen i figur 24 väljs en jämförelse att göras med strukturen för en hydroxibutylgrupp som visas i figur 23. För att börja med dublett-toppen vid 0,8 ppm, det vill säga längst bort ifrån den mest elektronegativa atomen borde ett väte på det yttersta kolet (väte 6,7 eller 8) ha två vätegrannar på grannkolet med två möjliga spintillstånd (väte 4 och 5). På grund av stereokemi, och att de båda ligger lika långt ifrån något av de yttersta vätena kommer dessa att synas som en dublett i perspektiv från metylgruppen. Vi förflyttar oss sedan ned och ser då två toppar med en kvartett och två dubletter var mellan 1,6 till 1,2. Kvartetten motsvarar spintillstånden från vätena 6,7 och 8 som tillsammans kan nå fyra olika spintillstånd. Dubletterna motsvarar dels

grannvätet (väte 4 eller 5 beroende på vilket som avses) och väte 3 som delar kol med hydroxylgruppen, denna topp visar alltså väte 4 eller 5. Härnäst kan ses två toppar vid 3,2-3,6 med vardera två dubletter. Dessa är likvärdiga med de två vätena närmast kolet (väte 1 och 2), då de endast får signaler från sin granne på samma kol (väte 1 eller 2) och från väte 3. Följt till sist av en topp med 4 dubletter som är ekvivalent till vätena 1, 2, 4 och 5, denna signal kommer då från väte 3. Alla signaler stämmer således väl ihop den förväntade adderingen av hydroxibutylgruppen.

För att karakterisera molekylens mättes integralerna vid topparna, resultaten kan ses i botten av figur 24. För att ta reda på substitutionsgraden och den relativa förhållande mellan butyl- och AX-enheter så adderas integralvärdet mellan 3,0 och 4,5 med den mellan 5,1 och 5,5, enligt ekvation 3.

$$3,14 + 0,2 = 3,34 \quad (3)$$

Detta ger ett värde motsvarande AX och tre väten från butylgruppen. För att sedan få reda på motsvarande värde från endast en AX så subtraherades därför integralen motsvarande metylgruppen på andra sidan från syret, vilket redovisas i ekvation 4.

$$3,34 - 1,23 = 2,11 \quad (4)$$

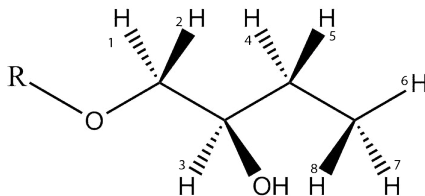
För att sedan relatera butyl till AX så normaliserades det till ett värde motsvarande ett väte i ekvation 5 och ekvation 6.

$$AX : 2,11/6 = 0,35 \quad (5)$$

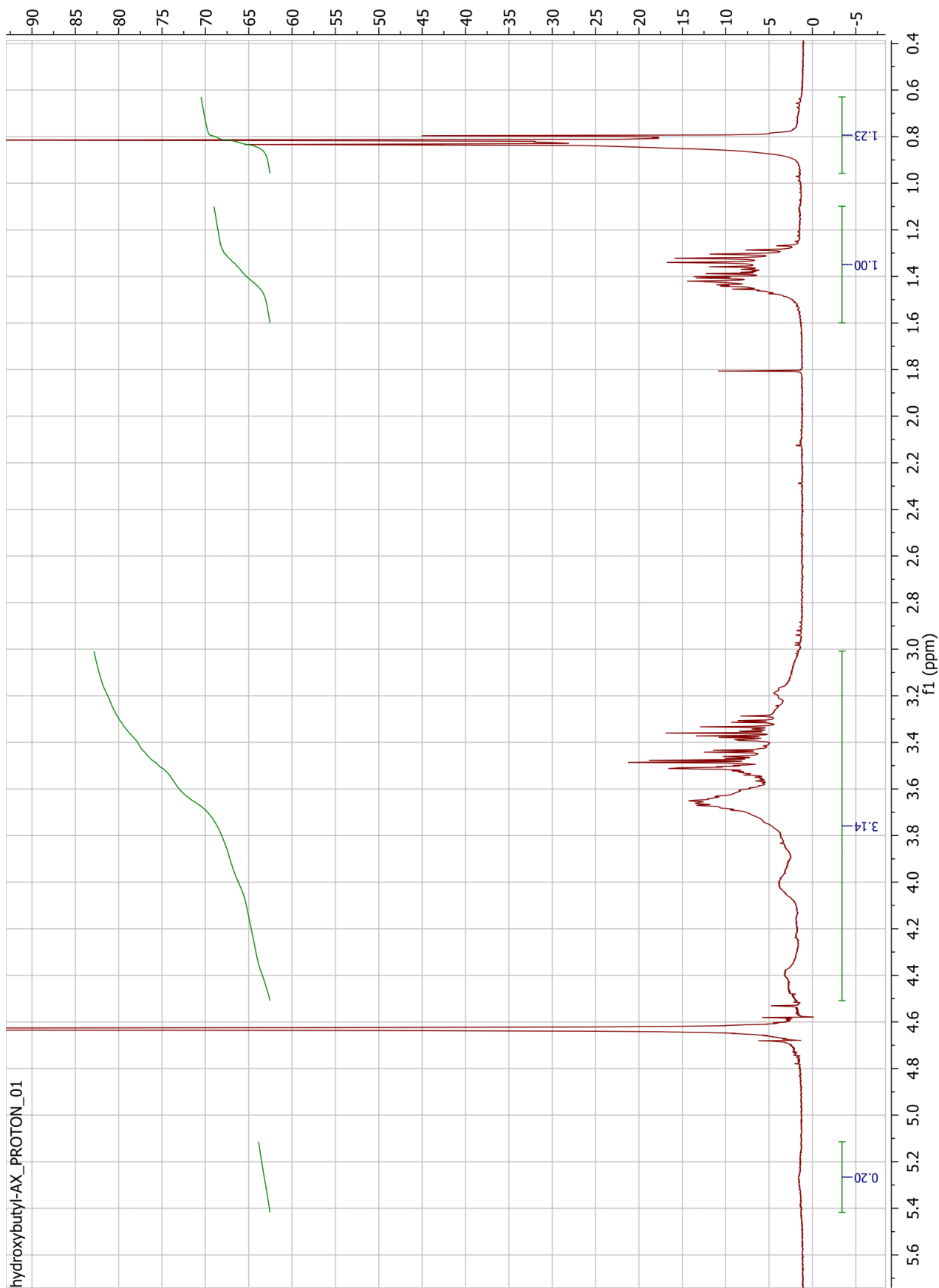
$$Butyl : 1,23/3 = 0,41 \quad (6)$$

Den slutliga substitutionsgraden beräknas i ekvation 7 och erhålls till cirka 1,16 hydroxibutylgrupper per AX enhet.

$$0,41/0,35 = 1,16 \quad (7)$$

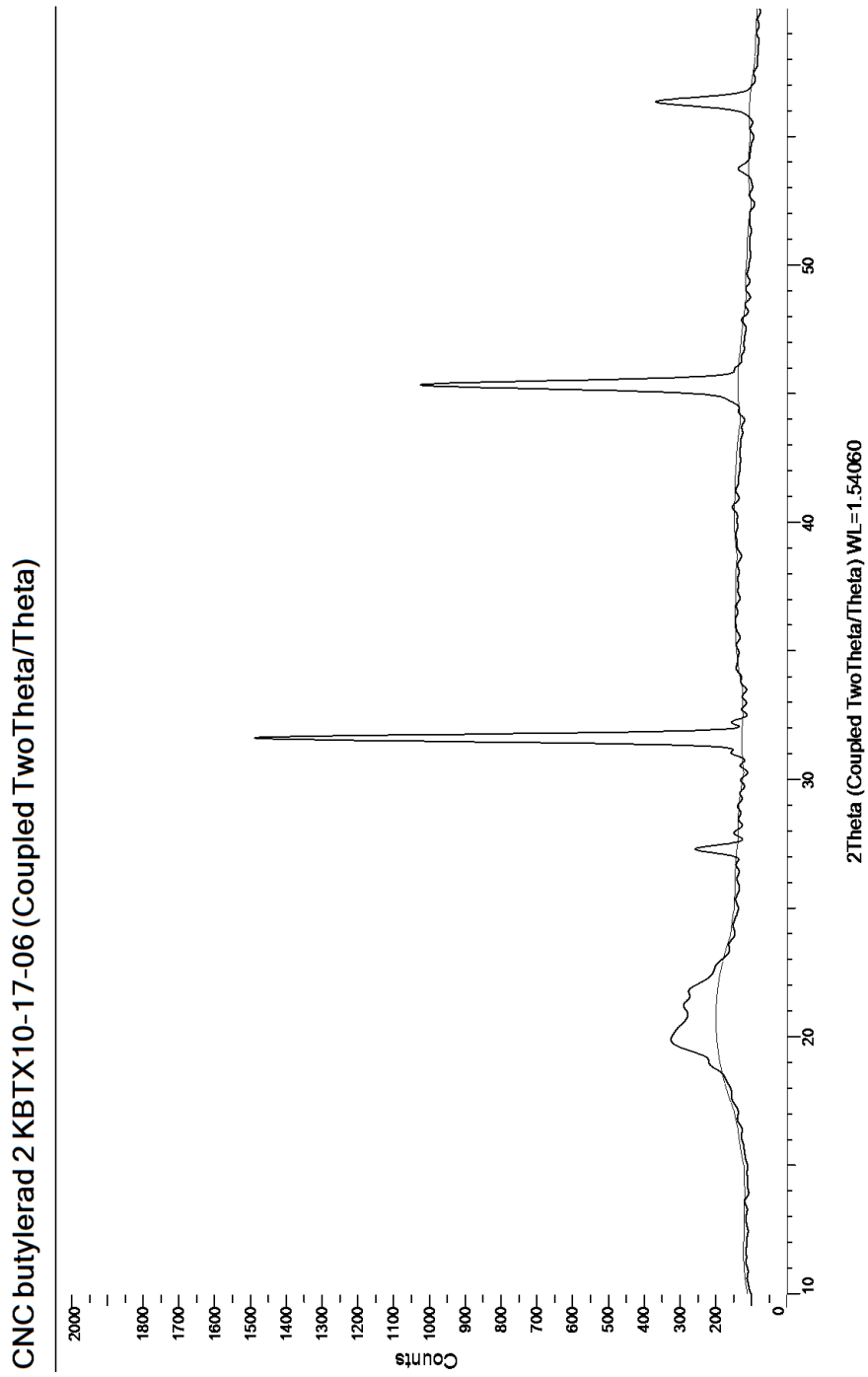


Figur 23: Strukturformel för hydroxibutylgrupp.



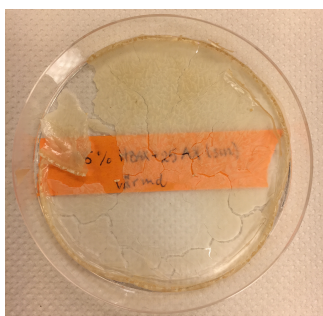
Figur 24: NMR av HBAX med uppmätta integraler.

B.3 XRD

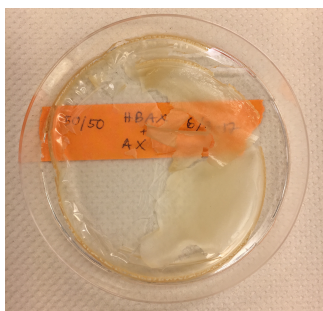


Figur 25: Resultat på XRD av CNC_{but}, andra försöket.

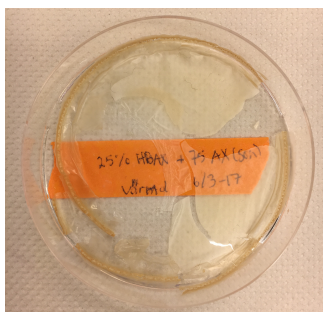
B.4 Filmbildning



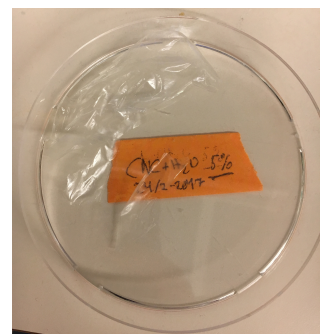
Figur 26: Film med 25 vikts-% HBAX och 75 vikts-% AX.



Figur 27: Film med 50 vikts-% HBAX och 50 vikts-% AX.



Figur 28: Film med 75 vikts-% HBAX och 25 vikts-% AX.



Figur 29: Film av CNC löst i vatten.

C Protokoll

C.1 Extraktion av hemicellulosa

Protokollet gavs av handledare Gunnar Westman och råvaran som användes var kornskal. Protokollet utgår från 500 g startmaterial.

1. Väg upp 500 g kornskal.
2. Bered 8,5 l 0,05M HCl genom att blanda 0,07 l 6M HCl med 7,8 l avjoniserat vatten.
3. HCl-lösning och kornskal blandas i en hink och står under omrörning i ungefär 12 h.
4. Centrifugera lösningen i 10 min på 4300 rpm. Dekantera vätskan och behåll återstoden och centrifugera resterande lösning med pelleten kvar i centrifugkärnen.
5. Späd den centrifugerade fasta massan med 2 l avjoniserat vatten och justera pH till 3 genom att titrera med NaOH eller HCl. Häll över lösningen till en e-kolv.
6. Väg upp 125,4 g NaClO_2 och tillsätt det till e-kolven.
7. Sätt e-kolven i 80°C skakbad i 2 h. Förslut kolven för att förhindra att det skummar över.
8. Centrifugera i 10 min på 4300 rpm. Dekantera av lösningen och spara pelleten.
9. Tvätta pelleten med 1,5 l avjoniserat vatten. Centrifugera än en gång i 10 min på 4300 rpm.
10. Lös pellet från centrifugering i 4 l 1M NaOH.
11. Väg upp 25,4 g reduktionsmedel, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, och tillsätt lösningen. Låt stå under omrörning ungefär 12 h.
12. Neutralisera lösningen med ungefär 925 ml 4M saltsyra.
13. Centrifugera och dekantera av lösningen som innehåller hemicellulosa. Spara återstoden då det är cellulosa.
14. Häll lösningen i 8 l EtOH, hemicellulosan ska nu fällas ut ur lösningen. Ställ under omrörning i 10 min.
15. Centrifugera i 10 min på 4300 rpm. Spara EtOH-vattenlösningen för att vid senare tillfälle destillera tillbaka EtOH.
16. Blanda återstoden från centrifugeringen med 1 l avjoniserat vatten.
17. Klipp till lagom lång dialysslang och lägg i avjoniserat vatten i 10 min. Knyt en knut i ena änden av slangen när det mjuknat.
18. Tillför lösningen till dialysslangen och knyt sedan ihop andra änden. Se till att hela slangen är täckt med vatten och helst inte böjd. Byt vatten ofta i början av dialys, trappa sedan successivt ned. Avbryt vattenbyte när konduktiviteten uppmätts till $<5 \mu\text{S}$.

C.2 Extraktion av CNC genom hydrolys av cellulosa från kornskal

1. Torka cellulosa i ugn.
2. Använd 64 vikts-% svavelsyra. Tillreds genom att blanda 350 ml 99 vikts% svavelsyra med 10-30 ml åt gången var 5-10:e minut i 360 ml avjonat vatten.
3. Värm ett värmebad till 45 °C. Tillsätt 350 ml 64 vikts-% svavelsyra.
4. Tillsätt 40 g cellulosa. Låt stå 2 timmar under värmning och omrörning i 45 °C.
5. Avbryt reaktion genom tillsats av avjonat vatten av dubbla mängden befintlig lösning.
6. Centrifugera 4300 rpm, Acc 9, Dec 7 i 15 min. Dekantera av lösningen.
7. Slamma upp all CNC i lite avjonat vatten.
8. Klipp till dialysslang som rymmer lösningen, lägg i avjonat vatten i 15 min. Knyt knut i ena änden, fyll med lösning och knyt knut i andra änden och lägg ner i avjonat vatten.
9. Byt vatten med jämna mellanrum och avbryt dialys när konduktiviteten understiger 5 μS .
10. Sonikera lösningen satsvis i plastbehållare 5-7 gånger i 7 min med amplituden 40 %.

C.3 Extraktion av CNC genom hydrolys av mikrokristallin cellulosa (Avicel)

1. Använd 64 vikts-% svavelsyra. Tillreds genom att blanda 350 ml 99 vikts-% svavelsyra med 10-30 ml åt gången var 5-10:e minut i 360 ml avjonat vatten.
2. Värm ett värmebad till 45 °C. Tillsätt 700 ml 64 vikts-% svavelsyra
3. Tillsätt 40 g Avicel. Låt stå 2 h under omrörning och värmning i 45 °C.
4. Avbryt reaktion genom tillsats av avjonat vatten av dubbla mängden befintlig lösning.
5. Centrifugera 4300 rpm, Acc 9, Dec 7 i 15 min. Dekantera av lösningen.
6. Lös upp CNC i lite avjonat vatten.
7. Klipp till dialysslang som rymmer lösningen, lägg i avjonat vatten i 15 min. Knyt knut i ena änden, fyll med lösning och knyt knut i andra änden och lägg ner i avjonat vatten.
8. Byt vatten med jämna mellanrum och avbryt dialys när konduktiviteten understiger 5 μS
9. Sonikera lösningen satsvis i plastbehållare 5-7 gånger i 7 min med amplituden 40 %.

C.4 Hydroxibutylering av hemicellulosa

1. Väg upp 3 g Arbinoxylan i en rundkolv.
2. Mät upp 15 ml H₂O, tillsätt rundkolven.
3. Värm upp rundkolven till 60 °C i oljebad, låt stå under omrörning 1 h.
4. 6 g 50 vikts% NaOH tillsätts rundkolven, låt stå i 60 °C under omrörning i 20 min.
5. 18 ml epoxibutan mäts upp med hjälp av spruta och tillsätts lösningen droppvis, låt stå i 60 °C under omrörning i 60 min.
6. Neutralisera med hjälp av 6 M HCl till pH 7.
7. Tillsätt 95% etanol så ett 2:1 förhållande till den befintliga totalvolymen skapas.
8. Bildas ingen fällning i steget före, tillsätt lika stor mängd 98% isopropylacetat som etanol.
9. Dekantera av supernatanten och rullindunsta. Värm åter till 60 °C och lös i lite vatten.
10. Fyll lösningen i petriskål och låt frystorka.

C.5 Hydroxibutylering av CNC

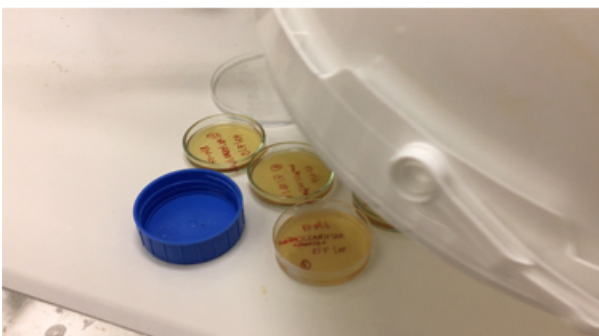
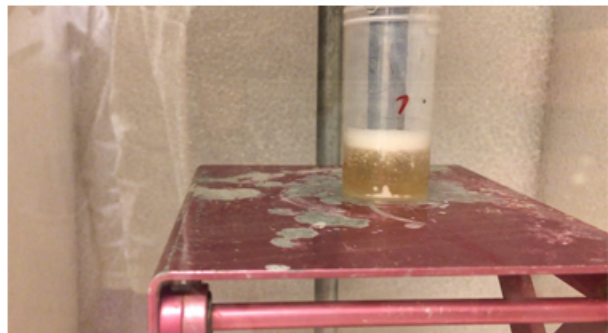
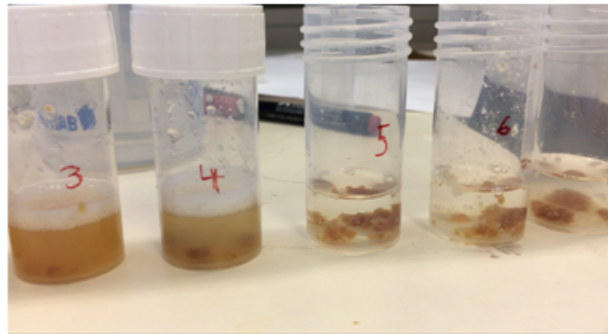
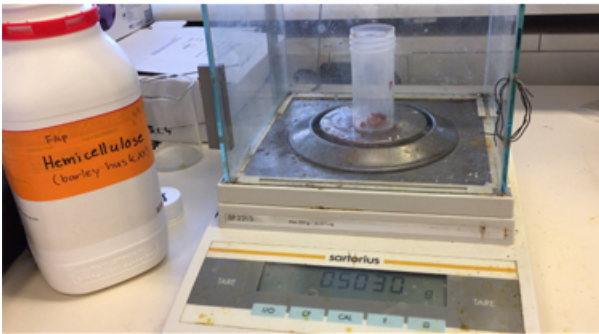
1. Väg upp 3 g torr CNC i en rundkolv.
2. Mät upp 15 ml H₂O, tillsätt rundkolven.
3. Värm upp rundkolven till 60 °C i oljebad, låt stå under omrörning 1 h.
4. 6 g 50 vikts% NaOH tillsätts rundkolven, låt stå i 60 °C under omrörning i 20 min.
5. 18 ml epoxibutan mäts upp med hjälp av spruta och tillsätts lösningen droppvis, låt stå i 60 °C under omrörning i 60 min.
6. Neutralisera med hjälp av 6 M HCl till pH 7.
7. Tillsätt 95% etanol så ett 2:1 förhållande till den befintliga totalvolymen skapas.
8. Centrifugera lösningen 10 min på 4300 rpm, dekantera. Lös i etanol, centrifugera ytterligare 10 min, dekantera av supernatanten.
9. Spara sedimentet, det är den hydroxibutylerade CNC.

C.6 Modifikation av CNC med azetidiniumsalt

1. Väg upp 1 g torr CNC i en rundkolv.
2. Tillsätt 6,5 ml DMSO, sonikera 3 gånger i 15 s.
3. Azetidiniumsalt av samma substansmängd som CNC pipetteras till CNC-blandningen.
4. Låt stå på värmeplatta i 90 °C under omrörning i 24 h.
5. Cirka 15 ml 99,5 % etanol tillsätts till lösningen.
6. Dekantera av supernatanten, tillsätt lite avjonat vatten.
7. Klipp till en dialysslang och lägg i vatten 5 min, knyt knut i ena änden.
8. Tillsätt CNC-lösningen i dialysslangen, knyt ihop slangen och lägg i vatten.
9. Byt vatten men jämna mellanrum tills konduktiviteten uppmätts till $<5 \mu\text{S}$.
10. Centifugera CNC-blandningen 15 min på 4300 rpm. Dekantera av supernatanten. Lös upp sedimenten i etanol och centrifugera ytterligare 10 min, upprepa detta ytterligare 2 gånger.
11. Dekantera av supernatanten. Spara sedimentet som är azetidiniummodifierade CNC.

C.7 Filmbildning

1. Väg upp 3 vikts-% material i en plastbägare hållande 15ml vatten.
2. Lös upp provet i lösningsmedlet, skaka sedan provet och krossa större klumpar av material med lämpligt verktyg.
3. Sonikera provet 3x15 s på 40% amplitud.
4. När provet är dispergerat, överför det till en petriskål mha pipett. Avlägsna bubblor!
5. Ställ petriskålen under en hink eller dylikt med en luftspalt för långsam avdunstning.



Figur 30: Filmbildning visas steg för steg i de sex bilderna ovan.