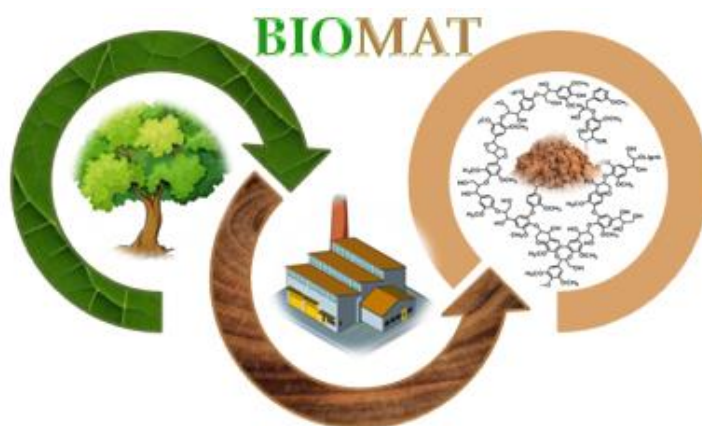


Ss. CYRIL OCH METHODIUS UNIVERSITET I SKOPJE, MAKEDONIEN



Del 3

Gröna kompositer framställda genom valorisering av trälignin och deras karakterisering

av

JADRANKA BLAZHEVSKA GILEV, MARIJA PROSHEVA ANDREA PETANOVA

Skopje 2025

Detta laboratorieskript har skapats
inom ramen för projektet med titeln

*"Förbättra undervisningskompetenser i design av nästa generationers
biomaterial från träavfall "*

Projektnummer: 2024-1-PL01-KA220-HED-000246133

Erasmus+-programmet:

KA220-HED – Samarbetspartnerskap inom högre utbildning.

1. Laserablation

Introduktion

Laser är en förkortning av Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (LASER). Laser kännetecknas av monokromaticitet, det vill säga att en stråle med en enda våglängd genereras, koherens, där alla fotoner har samma polarisation, och kollimering, det vill säga laserstrålen sprids inte sprids och kan fokuseras till en punkt med liten diameter (Claverie, 2020). Termen ablation avser borttagning av material genom smältning eller förångning orsakad av absorption av energi, såsom från elektriska urladdningar eller en laserstråle. Laserablation använder laserenergi för att avlägsna material genom smältning, sublimering, jonisation, erosion eller explosion, vilket bildar ånga, plasma eller fina partiklar. Laserablation kan vara en termisk eller icke-termisk process för att avlägsna atomer från fasta material med hjälp av en kontinuerlig våg (CW) eller pulserande laser. Kontinuerliga lasrar sänder ut en kontinuerlig stråle, medan pulserande lasrar sänder ut en stråle av kort varaktighet (Russo et al., 2007; D. Zhang and Guan, 2014).

När en fast yta bestrålas med en kontinuerlig eller pulserande laser börjar materialet värmas upp på grund av absorption av laserenergi. Som ett resultat accelereras den termiska rörelsen hos vissa partiklar. När den absorberade energin överstiger sublimeringsenergin börjar dessa partiklar av det fasta materialet att förångas eller sublimeras, det vill säga ett "ångmoln" bildas ovanför materialet, och en del av materialet ablateras. Laserablationens hastighet $\dot{N}$ definieras som antalet partiklar som ablateras per enhetsarea och sekund, se formel 1.

$$\dot{N} = \rho d / \tau m \quad (1)$$

Där τ är längden på laserpulsen, ρ representerar tätheten hos målet, d är tjockleken på det ablaterade materialet och m är massan av de ablaterade atomerna (D. Zhang and Guan, 2014).

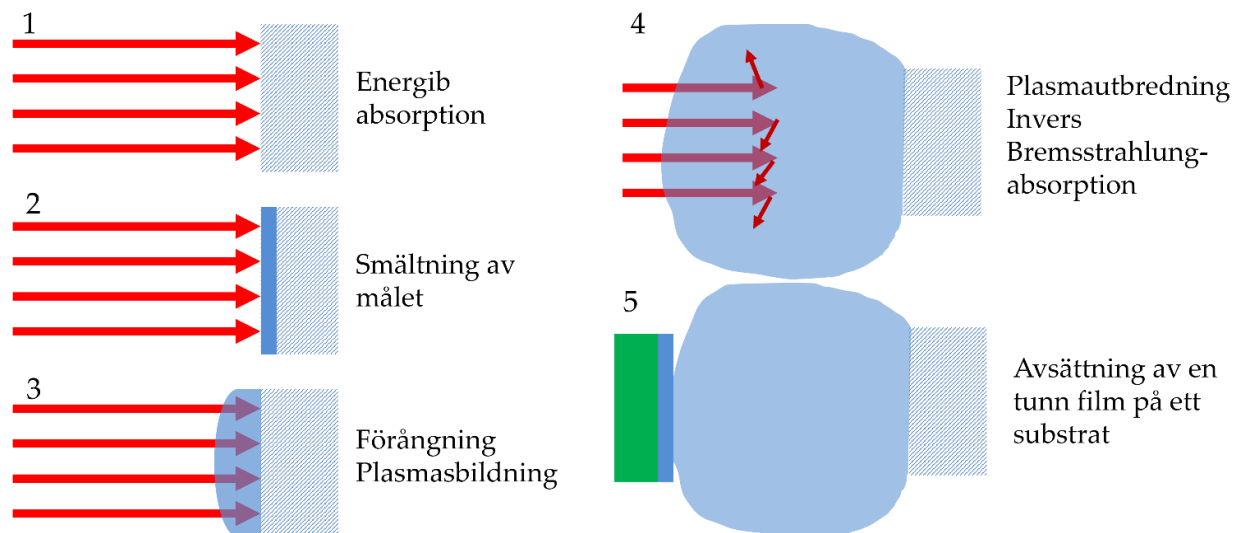
Beroende på laserstrålens varaktighet och interaktionerna mellan laserfotonerna och materialet kan laserablation delas in i två grupper:

- Termisk ablation – materialet absorberar laserenergin och omvandlar den till värme, vilket gör att materialet börjar förångas. Denna mekanism beror på materialets termiska egenskaper (värmeledningsförmåga och smältpunkt). Termisk ablation sker huvudsakligen vid ablation med längre laserpulser (Ravi-Kumar et al., 2019).
- Fotokemisk ablation – sker när laserstrålens energi är tillräckligt hög för att direkt bryta kemiska bindningar i materialet utan en betydande temperaturökning. Som ett resultat får det ablaterade materialet minimala termiska skador. Fotokemisk ablation är karakteristisk för ultraviolettera lasrar med hög fotonenergi (Ravi-Kumar et al., 2019).

Pulserad laserablation är en ofta använd teknik för avsättning av tunna filmer. Avsättningen med laser kallas pulserad laserdeposition och sker i flera steg:

- 1) Laserablation och plasmabildning: En högenergipulserad laserstråle fokuseras på målets yta (det ablaterade materialet), vilket orsakar snabb energiabsorption och uppvärmning av ytan till förångningstemperatur. Detta leder till förångning och jonisation av materialet, vilket bildar en plasmaskikt med hög densitet på ytan.
- 2) Isoterm och adiabatisk expansion av plasman: Den bildade plasmamolnet fortsätter att absorbera energi från lasern, vilket ökar temperaturen och det interna trycket. Som ett resultat expanderar plasman vinkelrätt mot målets yta och bildar ett elliptiskt moln.
- 3) Tunnfilmsavsättning: Plasman rör sig genom reaktorn och när den når substratets yta kombineras och aggregerar de gasformiga partiklarna, vilket bildar en tunn film på substratets yta (D. Zhang and Guan, 2014).

Figur 1.1 visar processen för avsättning av en tunn film med pulserad laserablation/deposition.



Figur 1.1. Schematisk representation av processen för tunnfilmsavsättning med pulserad laserablation/deposition.

Egenskaperna hos laserstrålen, såsom pulslängd, våglängd, pulsrepetitionsfrekvens, energitäthet, fokusposition och skanningsläge, har stor inverkan på ablationsprocessen. Kortare pulser möjliggör större grad av förångning med minimal smältning, medan längre pulser orsakar mer termisk diffusion och större termiska skador. För högre ablationseffektivitet och för att undvika omfattande termiska skador bör laserstrålens våglängd anpassas till materialets optiska egenskaper. Det vill säga, olika material absorberar strålar med olika våglängder. Pulsrepetitionsfrekvensen är också mycket viktig; en optimal frekvens förhindrar värmeuppbyggnad och tillåter plasmamolnet att spridas mellan två pulser. Energitätheten måste vara över materialets ablationströskel för att partiklarna ska separeras framgångsrikt. Dessutom behöver laserstrålen vara korrekt fokuserad för att koncentrera energin på målet, vilket möjliggör effektiv ablation av materialet och bildandet av en plasma som sedan deponeras på ett lämpligt substrat (Ravi-Kumar et al., 2019).

På grund av sin relativa enkelhet, snabbhet och möjlighet till precis kontroll har laserablation/deposition breda tillämpningar inom industri, vetenskap och teknik för produktion av högkvalitativa filmer och strukturer.

Experimentell del

Syftet med experimentet

Tunnfilmsavsättning via laserablation av lignin.

Utrustning

Pulserad infraröd TEA (transversellt exciterad atmosfärisk) CO₂ laser

Hydraulisk press

Turbomolekylär pump

Kemikalier

Lignin

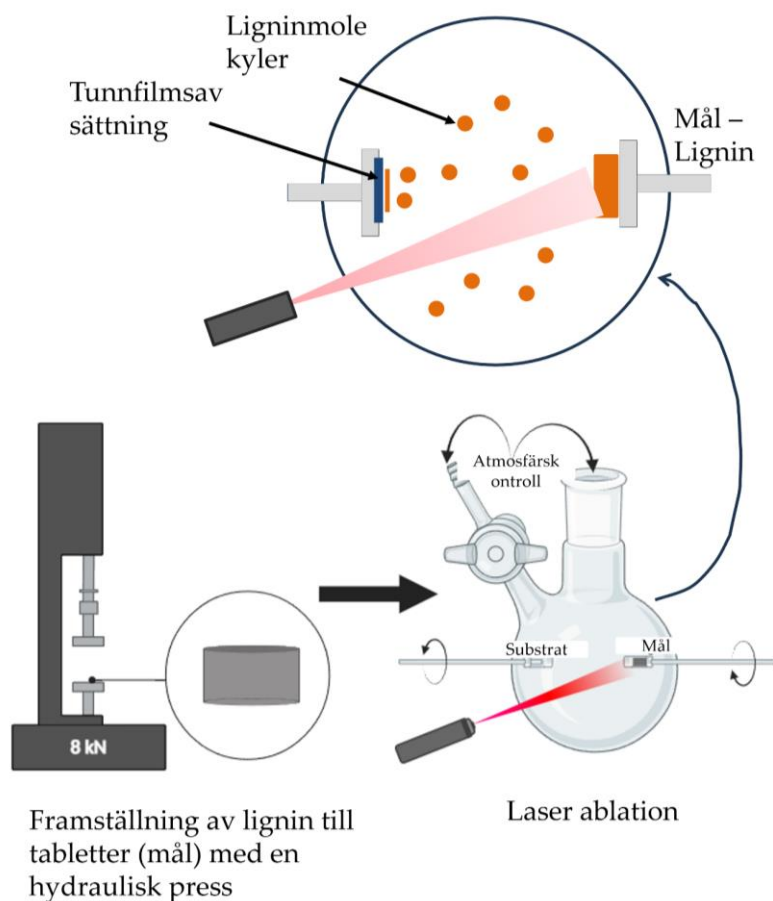
Förfarande

Innan beläggningen av tunnfilm påbörjades pressades ligninet till en kompakt tablett (target) med hjälp av en hydraulisk press. Tunnfilmsbeläggningen utfördes i en glasreaktor som stängdes med en NaCl-lins. Targeten och de motsvarande substraten, på vilka filmen applicerades, placerades på ett avstånd av cirka 45 mm. Ett vakuum på 10⁻³ Pa uppnåddes med hjälp av en turbomolekylär pump. För att erhålla en enhetlig filmbeläggning samt optimera materialegenskaperna roterades hållarna, på vilka targeten och substraten var placerade, manuellt under experimentet. Laserstrålen fokuserades på targetens yta genom en ZnSe-lins (F = 500 mm) monterad på en diafragma med en öppning på 25 cm. Strålens intensitet var 15 J/m². Pulsfrekvensen var 1 Hz och experimentets varaktighet var 80 minuter. Kopparplattor, glas och korund användes som substrat för att den deponerade filmen skulle kunna analyseras med olika spektroskopiska tekniker.

Figur 1.2 visar en schematisk representation av processen för beläggning av tunnfilmer genom laserablation.

Tolkning av resultat

- Att undersöka de optiska egenskaperna med UV-Vis-spektroskopi.
- Att studera morfologin hos den resulterande tunna filmen med svepelektronmikroskopi.



Figur 1.2. Schematisk representation av processen för avsättning av tunna filmer genom laserablation.

2. Framställning av lignin/polymerkompositer genom emulsionsblandning

Introduktion

Polymerisation i ett vattenbaserat medium är ett effektivt och miljövänligt alternativ till traditionella polymerisationstekniker. Vatten, som kontinuerlig fas, bidrar inte bara till ökad säkerhet under syntesen, utan minskar också reaktionsmediets viskositet. Detta förbättrar värmeöverföringen och möjliggör en mer effektiv kontroll av temperaturförhållandena, det vill säga större flexibilitet vid framställning av formuleringar. Jämfört med polymerisationsmetoder som använder organiska lösningsmedel minskar emissionen av flyktiga organiska föreningar avsevärt vid polymerisation i ett vattenmedium, vilket understryker den ekologiska överlägsenheten hos dessa system (Pieters and Mekonnen, 2024; Prosheva et al., 2025).

Emulsionspolymerisation är den vanligast använda polymerisationstypen för syntes av vattenbaserade polymerdispersioner (Prosheva et al., 2025). Emulsionspolymerisation är en process av stor industriell betydelse eftersom den erbjuder betydande kontroll över polymerens morfologi och struktur. Polymerer som används som beläggningar, lim, färger osv. syntetiseras oftast genom emulsionspolymerisation (Cummings et al., 2019).

Emulsionspolymerisation är en heterogen fri radikalpolymerisation som består i att förbereda en stabil emulsion av hydrofoba monomerer stabiliserade i en vattenfas med hjälp av en surfaktant. Omvandlingen av monomerer till polymer börjar när en initiator tillsätts till systemet, vilket genererar fria radikaler. När reaktionen är avslutad erhålls en stabil dispersion av polymerpartiklar i vatten, som kallas en polymerdispersion eller latex (Cummings et al., 2019).

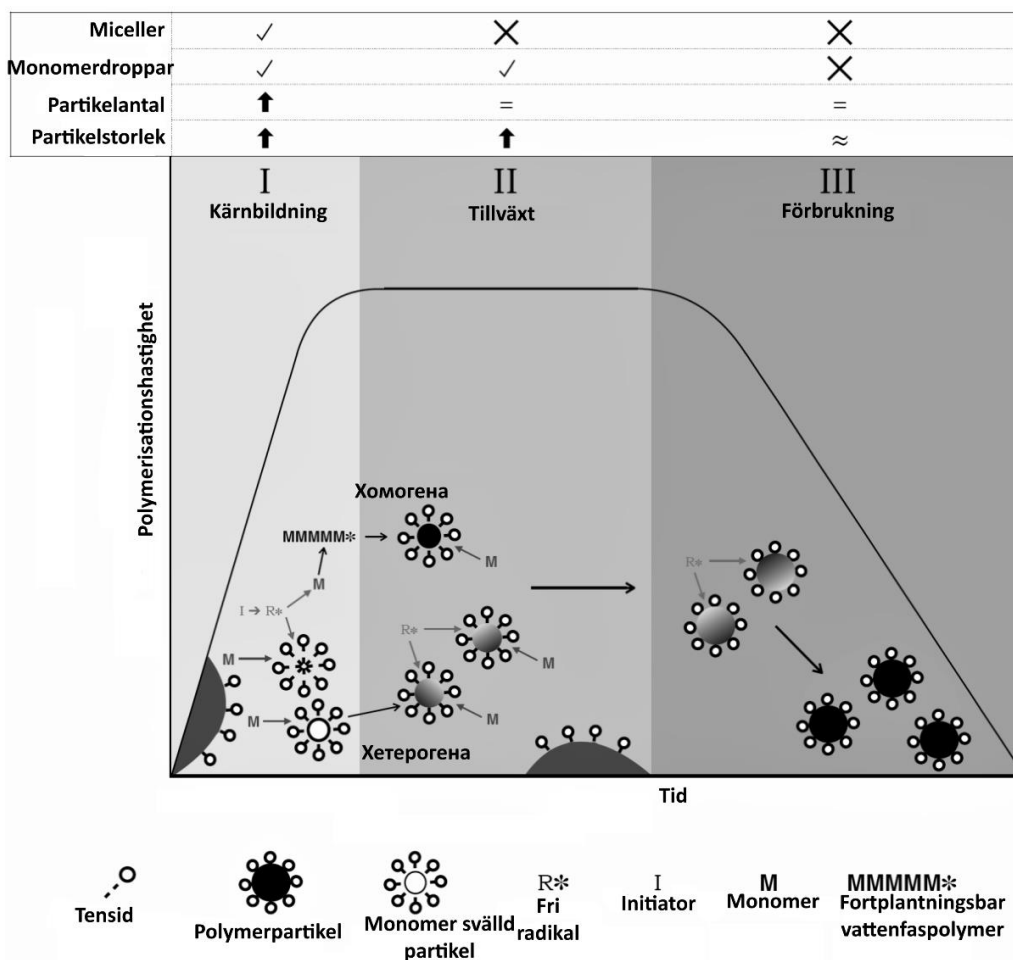
Vid emulsionspolymerisation utförd i laboratoriet används flera grundläggande reaktanter: monomerer, vatten, surfaktant och initiator. Under industriella förhållanden är formuleringarna för emulsionspolymerisation mycket mer komplicerade och kan innehålla över 20 olika komponenter (Van Herk, 2013).

Som redan nämnts används vatten som dispersionsmedium och detta har flera fördelar, såsom låg viskositet och god värmeöverföring, men också låg kostnad och minskad negativ miljöpåverkan (Berber, 2013). De monomerer som används i denna process har begränsad löslighet i vatten, oftast är det akrylat- och metakrylatmonomerer, styren, vinylklorid och liknande. Funktionella monomerer tillsätts ofta, dessa monomerer tillsätts i mycket små mängder och har vissa funktioner, till exempel att förbättra kompatibiliteten, förbättra tvärbindingen, reaktiviteten, stabiliteten osv (Berber, 2013). När det gäller initiatorer används både initiatorer som är lösliga i den vattenbaserade fasen (kalium-, natrium- och ammoniumpersulfater) och initiatorer som är lösliga i den organiska (monomerfasen) (azobisbutyronitril). I vissa fall kan även redox-par-initiatorer användas. När det gäller surfaktanter kan flera typer också användas, nämligen anjoniska, katjoniska, icke-joniska eller amfoter (Van Herk, 2013).

Följande text kommer kortfattat att förklara mekanismen för emulsionspolymerisation. Emulsionspolymerisation börjar med bildandet av miceller i den vattenfasen. Miceller är aggregat av tensider och de bildas när tensidkoncentrationen når den kritiska micellkoncentrationen, varvid en betydande mängd tensid förblir löst i vattenfasen. Vid tillsats av monomerer löses en försumbar mängd i vatten, medan resten av monomeren bildar stora monomerdroppar stabiliserade av överskott av tensid, och en del av monomererna, cirka 1 %, diffunderar in i micellerna (Berber, 2013; Cummings et al., 2019; Lovell and Schork, 2020). Följaktligen, innan initiatorn tillsätts, bildas en emulsion som består av tre delar: en vattenfas, stora monomerdroppar dispergerade i vattenfasen och miceller innehållande lösta monomerer. Reaktionen börjar med tillsatsen av en initiator som dissocierar till fria radikaler. De fria radikalerna reagerar med monomererna lösta i vatten och bildar vattenlösliga oligomerradikaler. När dessa oligomerer når sin kritiska längd blir de hydrofoba och börjar tränga in i de monomersvullna micellerna, vilket resulterar i nukleation av en polymerpartikel (Cummings et al., 2019; Lovell and Schork, 2020). Eftersom miceller har en större specifik yta jämfört med monomerdroppar är nukleation i miceller den dominerande mekanismen; denna typ av nukleation kallas micellär eller heterogen och är dominerande i fall där tensidkoncentrationen är över den kritiska micellkoncentrationen. Homogen nukleation sker vid lägre tensidkoncentrationer. I detta fall reagerar fria radikaler med monomerer stabiliserade i vattenfasen för att bilda oligomerer. Oligomererna stabiliseras också av tensid och

fortsätter att växa i vattenfasen upp till en viss kritisk grad av polymerisation, varefter kedjorna blir olösliga i vatten och börjar fällas ut (Cummings et al., 2019; Lovell and Schork, 2020).

Figur 2.1 visar de tre intervallen för emulsionspolymerisation.



Figur 2.1. Schematisk representation av de tre intervallen för emulsionspolymerisation (Cummings et al., 2019).

Det första intervallet avser nukleationen av polymerpartiklar. Under detta intervall ökar antalet partiklar och därmed ökar polymerisation-shastigheten med tiden. Monomeromvandlingen i slutet av detta intervall är under 20 vikt-% och detta intervall anses vara avslutat när det inte längre finns några monomersvullna miceller i systemet (Berber, 2013; Cummings et al., 2019). I det andra intervallet är polymerisationshastigheten konstant. Under detta intervall sker diffusion av monomerer från monomerdropparna till de växande polymerpartiklarna, medan monomerkoncentrationen förblir konstant i polymerpartiklarna. Följaktligen ökar storleken på polymerkedjorna och monomerdropparna minskar. Det andra intervallet anses avslutat när monomerdropparna har försvunnit. I slutet av detta

intervall är monomeromvandlingen 50 till 80 vikt-%. I det tredje intervallet börjar polymerisationshastigheten att minska, medan koncentrationen av polymer i de bildade partiklarna ökar tills all monomer som har diffunderat in i dessa partiklar är förbrukad. I slutet av reaktionen erhålls en vattendispersion av polymerpartiklar, vilken kallas latex (Berber, 2013; Cummings et al., 2019). Polymerens morfologi, liksom dess andra egenskaper, beror på initieringsmetoden, reaktions-temperaturen, de tillsatta reagenserna, förekomsten av fyllmedel osv. (Cummings et al., 2019).

Beroende på monomerdropparnas storlek och typen av nukleation delas emulsionspolymerisation in i tre typer. Konventionell emulsionspolymerisation kallas även makroemulsionspolymerisation. I denna polymerisation har monomerdropparna dimensioner på 1 till 100 μm och micellär nukleation (heterogen) sker. En annan typ är mikroemulsionspolymerisation där monomerdropparna har dimensioner på 10 till 100 nm och micellär nukleation (heterogen) eller homogen kan uppstå beroende på mängden tensid. Den tredje typen är miniemulsion, där monomerdropparna i denna polymerisation har dimensioner på 50 till 500 nm och homogen nukleation sker (Berber, 2013).

En ytterligare indelning av emulsionspolymerisation kan göras enligt processens kontinuitetsgrad, dvs. man skiljer mellan satsvis process, semi-kontinuerlig och kontinuerlig. I satsvis process blandas alla reaktanter i en reaktor, upphettas och efter tillsats av initiator börjar polymerisationen. Den semi-kontinuerliga processen erbjuder större kontroll över polymerisationsreaktionen eftersom vissa av reaktanterna (monomerer, initiator eller vatten) kontinuerligt tillsätts till reaktionssystemet. I en kontinuerlig process tillsätts reaktanter kontinuerligt till reaktionssystemet samtidigt som produkten separeras. Volymen av reaktanter i reaktorn förblir constant (Berber, 2013).

Övergången från latex till fast film sker i tre steg som visas i Figur 2.2. Det första steget består av torkning, eller avdunstning av vatten med konstant hastighet. Vid torkning börjar polymerkedjorna att orientera sig. När den större mängden vatten har avdunstat börjar det andra steget, deformation. Under denna period är polymerkedjorna tätt arrangerade bredvid varandra och detta sker över den minimala filmbildningstemperaturen (MFFT). Först bildas en mycket tunn film på ytan och det återstående vattnet avdunstar genom diffusion genom denna tunna film. Polymerkedjorna som är i kontakt med varandra börjar deformeras. I det tredje steget diffunderar polymerkedjorna över partikelgränserna för att minska ytenergin, och sfärerna sammansmälter till en kontinuerlig film (koalescens) (Cummings et al., 2019).

Framställningen av kompositer genom emulsionspolymerisation kan utföras genom in situ-reaktion eller genom emulsionsblandning. Vid in situ-polymerisation av en komposit tillsätts fyllmedlet till reaktorn tillsammans med monomererna och andra reaktanter som krävs för att reaktionen ska fortskrida, varvid omvandlingen av monomererna till polymerer sker i närvaro av fyllmedlet. Denna syntes resulterar i bildandet av stabila bindningar mellan fyllmedlet och polymeren, såsom vätebindningar, polära bindningar och i vissa fall kovalenta bindningar (Prosheva et al., 2023). Emulsionsblandning är en metod som ger större kontroll över polymerens egenskaper, eftersom polymermatrisen syntetiseras först och sedan blandas fyllmedlet kontinuerligt (Prosheva et al., 2025).

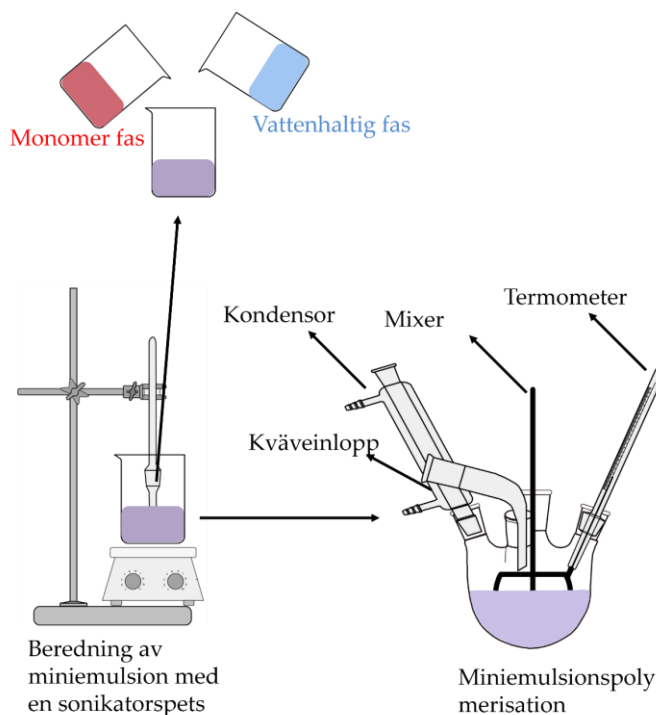
Förfarande

Syntes av polymermatris

10 g BA och 10 g MMA vägs upp i ett bägare, och 1,2 g ODA tillsätts, varefter reagenserna blandas med en magnetomrörare för att lösa ODA (monomerfasen). Samtidigt vägs 0,4 g Dowfax och 75 g avjoniserat vatten upp i ett separat bägare och blandas kort (vattenfasen). Därefter blandas monomer- och vattenfaserna med en magnetomrörare (200 rpm) och homogeniseras med en sonikator. Homogeniseringen utförs med kontinuerlig omrörning och i ett isbad. Sonikationsparametrarna är: 15 min effektiv tid vid 70 % amplitud och 50 % duty cycle. På detta sätt erhålls en miniemulsion.

Miniemulsionen överförs sedan till en reaktor utrustad med en mekanisk omrörare, termometer och kväveinlopp. Reaktorn uppvärms med ett vattenbad. När temperaturen i reaktorn når 70 °C tillsätts 0,1 g KPS upplöst i 5 g avjoniserat vatten till miniemulsionen. Miniemulsionen får därefter polymerisera i 60 minuter vid 70 °C. Den totala mängden tillsatt vatten ska resultera i en polymerdispersion (latex) med en fast substanshalt på 20 %.

Figur 2.3 visar en schematisk representation av proceduren för syntes av en polymermatris.



Figur 2.3. Miniemulsionspolymerisation.

Lignindispersion

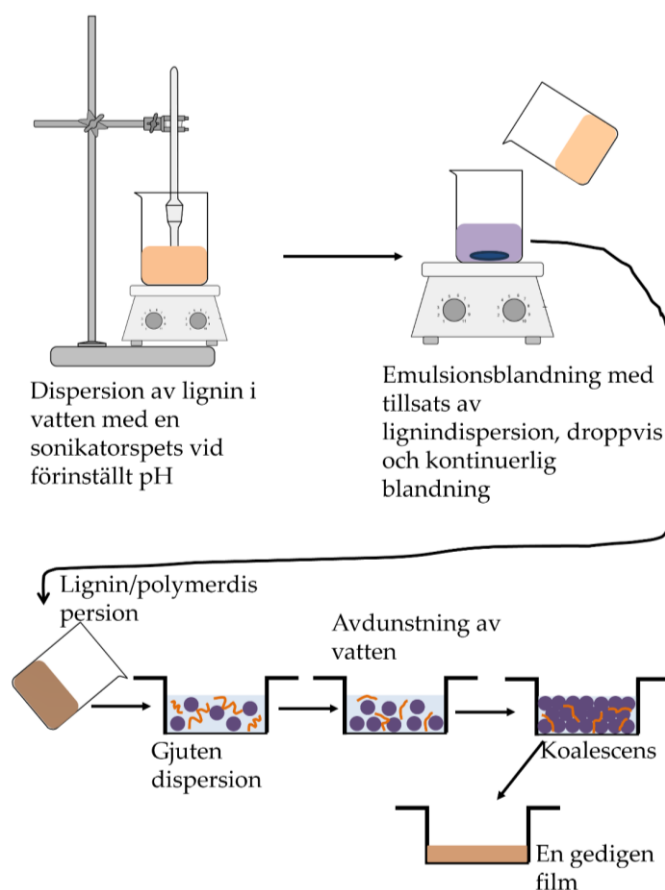
2 g lignin och 50 g avjoniserat vatten vägs upp i ett bägare. Under kontinuerlig omrörning med en magnetomrörare (200 rpm) tillsätts 0,1 M NaOH tills pH når 10. Lignindispersionen homogeniseras

ytterligare med en tip-sonikator under kontinuerlig omrörning och under följande förhållanden: 10 min effektiv tid vid 70 % amplitud och 50 % duty cycle.

Emulsionsblandning

För att erhålla ett lignin/polymerkomposit med 2 vikt-% lignin i förhållande till polymeren mäts 50 g polymerdispersion upp i ett bägare. I ett annat bägare mäts 5,2 g lignindispersion upp. Ligninet tillsätts droppvis till polymerdispersionen under kontinuerlig omrörning. Efter tillsatsen av lignin får polymerdispersionen, nu ett kompositmaterial, fortsätta att röras i ytterligare 10 minuter.

Dispersionen hålls sedan i silikonformar och lämnas att torka i fem dagar vid 23 °C och 55 % relativ luftfuktighet. Efter torkning erhålls en fast film som sedan karakteriseras på lämpligt sätt. Figur 6 visar en schematisk representation av beredningen av lignin/polymerkomposit genom emulsionsblandning.



Figur 2.4. Framställning av lignin/polymerkomposit genom emulsionsblandning

Tolkning av resultaten

- Beräkna monomeromvandlingen.

3. Karakterisering av lignin/polymerkompositer

3.1 Fouriertransformerad infrarödspektroskopi – FTIR

Introduktion

Fouriertransform-infraröd spektroskopi – FTIR är en teknik som används för att identifiera kemiska bindningar och funktionella grupper i material genom absorption av infrarött (IR) ljus. När IR-strålning passerar genom ett prov absorberar molekylerna energi vid specifika frekvenser som motsvarar deras vibrationer. Resultatet av mätningen är ett spektrum som visar absorptionen som en funktion av frekvens och fungerar som ett “molekylärt fingeravtryck” för provet.

FTIR-spektrofotometer utrustad med attenuerad totalreflektion (FTIR-ATR) bygger på en teknik som möjliggör analys direkt på provets yta utan särskild förberedelse (Liu and Kazarian, 2022; Tiernan et al., 2020). IR-strålningen reflekteras från ytan genom en kristall med högt brytningsindex, med en penetrationsdjup på endast några mikrometer (Tiernan et al., 2020). Detta gör ATR särskilt lämplig för undersökning av tunna lager, såsom filmer eller polymerer, samt för övervakning av vissa ytförändringar. De erhållna spektrumen kan enkelt jämföras med standard-FTIR-bibliotek för identifiering av funktionella grupper, vilket gör tekniken till ett snabbt och praktiskt verktyg för kvalitets- och renhetskontroll av material, samt för övervakning av kemiska reaktioner och strukturella förändringar.

Experimentell del

Syfte med experimentet

Bekräftelse av framgångsrikt införlivande av lignin i polymermatrisen genom att jämföra infraröda spektra för lignin, polymer och lignin/polymerkomposit.

Utrustning

FTIR-spektrofotometer

Kemikalier

Lignin

Polymer

Lignin/polymerkomposit

Procedur

Karakteriseringen av kompositen utförs med en FTIR-spektrofotometer utrustad med dämpad totalreflektion (ATR). Mätningen utförs genom att provet placeras på ATR-kristallen. Instrumentet är anslutet till lämplig programvara genom vilken parametrarna för att utföra analysen ställs in. Förutom spektrumet för lignin/polymerkompositen registreras även spektra för det lignin som används för att

framställa kompositen, samt polymeren som erhållits enligt proceduren som beskrivs i **polymermatrissyntes**. De registrerade spektra bearbetas i lämplig programvara.

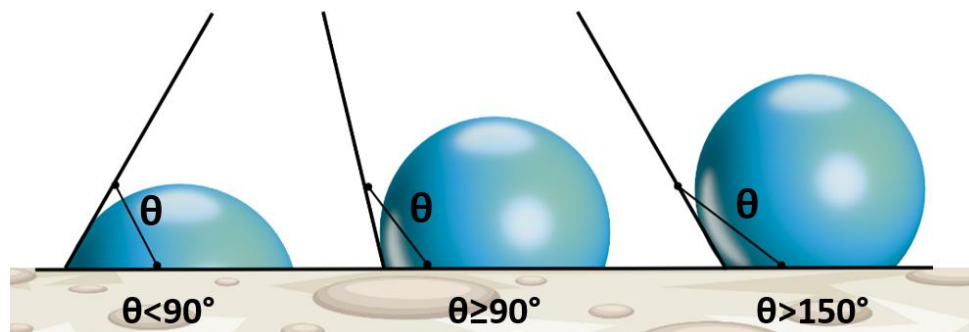
Tolkning av resultat

- Jämför spektra för lignin, polymer och lignin/polymerkomposit.
- Använd en lämplig databas/litteratur för att bestämma till vilka funktionella grupper de karakteristiska spektralband som förekommer i spektra för lignin, polymer och lignin/polymerkomposit hör.
- Uppstår nya spektralband i lignin/polymerkompositen? Är inkorporeringen av lignin framgångsrik?

3.2 Mätning av kontaktvinkel

Introduktion

Kontaktvinkel är en term som används för vinkeln som bildas vid kontaktpunkten mellan en vätska, den fasta ytan som vätskan ligger på, och omgivande medium (gas), med hänsyn till att vätskan befinner sig på en horisontellt placerad fast yta. Gränsytan som bildas mellan de tre faserna kallas även för "tre-fas kontaktlinje" (Akbari och Antonini, 2021; Torbus et al., 2019). Vid mätning av kontaktvinkeln observeras tre möjliga fall, som visas i Figur 3.1.



Figur 3.1. Illustration av kontaktvinklar som bildas av en vätska på en homogen fast yta.

Det kan dras följande slutsatser:

- 1) Om vinkeln är mindre än 90° sprider sig vätskan och ytan är väl våtad.
- 2) Om vinkeln är större än 90° förblir vätskan i form av en droppe och våtningen är svag.
- 3) På superhydrofoba ytor är vinkeln $>150^\circ$, nästan utan kontakt med ytan ("lotuseffekt" – (Farzam et al., 2022)). Formen på droppen som bildas på den fasta ytan beror direkt på ytspänningen. Molekylerna inuti droppen har uppnått jämvikt, men de på ytan påverkas av närliggande molekyler, vilket skapar ett internt tryck. På grund av detta tenderar droppen att minska sin yta för att bibehålla låg fri energi, vilket förklarar varför droppar och bubblor antar en sfärisk form (Torbus et al., 2019).

I verkligheten deformeras droppen av externa krafter (främst gravitation), så kontakvinkeln kan sägas vara resultatet av en kombination av ytspänning och externa krafter. Ur ett teoretiskt perspektiv är den karakteristisk för ett specifikt vätska-fast-system i en viss miljö.

Experimentell del

Syfte med experimentet

Studera lignins påverkan på hydrofilicitet/hydrofobicitet hos lignin/polymerkompositer genom att bestämma vattnets kontaktvinkel och jämföra kontaktvinklarna för polymer respektive lignin/polymerkomposit.

Utrustning

Kontaktvinkelmätningssystem med SEE System-programvara

Kemikalier

Polymer

Lignin/polymerkomposit

Avjoniserat vatten

Procedur

Provets placeras på hållaren framför kameran. Med hjälp av en digital mikropipett tillsätts 0,5 µl avjoniserat vatten på provet. Vattendroppen fotograferas och analyseras därefter med lämplig SEE System-programvara. Trepunktsmetoden används för att bestämma kontakvinkeln. Två punkter placeras på vätska-fast gräns i droppbilden för att definiera substratets baslinje, och den tredje punkten placeras på droppkonturen (i mitten av droppspetsen). Efter att den tredje punkten klickats beräknas kontakvinkeln omedelbart. Tio mätningar görs för polymeren och för lignin/polymerkompositen, varifrån ett medelvärde bestäms för att uppnå större noggrannhet.

Tolkning av resultat

- Vilken effekt har lignin på hydrofiliciteten/hydrofobiciteten hos lignin/polymerkompositer? Varför?

3.3 Draghållfasthetstest

Introduktion

Mekaniska egenskaper är en del av de parametrar som avgör materialens användning. De beskriver motstånd mot deformation (hårdhet, elasticitet) och förmågan att deformeras (plasticitet). Om kraften är tillräckligt stor kan den även orsaka brott i det testade materialet, vilket gör det viktigt att förstå sambandet mellan kraft och deformation.

I material, såsom polymerer, beror de mekaniska egenskaperna på typen av kraft, där drag-, tryck- och skjuvkrafter skiljs åt, och vissa mer komplexa krafter som böjning och vridning kan också förekomma. Nyckelparametrar som används för att beskriva mekaniska egenskaper är:

- 1) Elasticitetsmodul (E) – Youngs modul,
- 2) Draghållfasthet ($\sigma_{\max}$) – maximal spänning före brott,
- 3) Flytgräns (σ_y) – punkten där permanent deformation börjar.

Dessa egenskaper och deras utveckling representeras av spänning-töjningskurvan, som oftast erhålls genom ett dragprov. Ett standardprov, kallat teststycke (i form av ett "dog bone"), sträcks till brott, och resultaten mäts med ett dragprovningssinstrument utrustat med extensometer som registrerar kraft och förlängning. Teststycket, vars dimensioner är standardiserade (måste specificeras eftersom de direkt påverkar resultaten, (G. Zhang et al., 2023)), kläms fast i instrumentet och sträcks med konstant hastighet. Under provningen övervakar extensometern både förlängningen och den applicerade kraften. För att eliminera geometriens påverkan används normaliserade parametrar (Faridmehr et al., 2014):

- 1) Ingenjörsspänning: $\sigma = F/A_0$ (N/m² eller MPa),
- 2) Ingenjörstöjning: $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$ (dimensionslös eller i %).

Förhållandet mellan dessa två parametrar, spänning och töjning, ger elasticitetsmodulen (E).

Experimentell del

Syfte med experimentet

Studera lignins påverkan på de mekaniska egenskaperna hos lignin/polymerkompositer genom töjningstest och jämförelse av mekaniska egenskaper mellan polymer och lignin/polymerkomposit.

Utrustning

Shimadzu universell apparat för mätning av mekaniska egenskaper

Hydraulpress

Skjutmått

Kemikalier

Polymer

Lignin/polymerkomposit

Procedur

Innan mätningen påbörjas skärs polymeren och lignin/polymerkompositen i provstycken med lämplig form och dimensioner med hjälp av en hydraulpress. Den universella apparaten för mätning av mekaniska egenskaper kopplas till lämplig programvara där data om provets tjocklek, bredd och längd matas in. Även data om mätförhållandena, såsom töjningshastighet, matas in. Provet placeras på lämpliga hållare, extensometern fästs, varefter mätningen kan påbörjas.

Tolkning av resultat

- Med hjälp av lämplig programvara, rita ett spännings-töjningsdiagram och avläs data relaterade till elasticitetsmodulen, draghållfasthet, flytgräns och töjning.
- Jämför diagrammet och data för polymeren och lignin/polymerkompositen.
- Hur påverkar införandet av lignin det mekaniska beteendet hos den resulterande kompositen?

Referenser:

Akbari, R., Antonini, C. (2021). Contact angle measurements: From existing methods to an open-source tool. *Adv. Colloid Interface Sci.* 294, 102470. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102470>.

Berber, H. (2013). Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers, in: Yilmaz, F. (Ed.), *Polymer Science*. InTech, Rijeka. <https://doi.org/10.5772/51498>.

Claverie, F. (2020). Laser ablation, in: Beauchemin, D. (Ed.), *Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES*. Elsevier, Amsterdam, pp. 469–531. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59482-2.00010-5>.

Cummings, S., Zhang, Y., Smeets, N., Cunningham, M., Dubé, M.A. (2019). On the use of starch in emulsion polymerizations. *Processes* 7, 140. <https://doi.org/10.3390/pr7030140>.

Faridmehr, I., Osman, M.H., Adnan, A.B., Nejad, A.F., Hodjati, R., Azimi, M.A. (2014). Correlation between Engineering Stress-Strain and True Stress-Strain Curve. *Am. J. Civ. Eng. Archit.* 2, 53–59. <https://doi.org/10.12691/ajcea-2-1-6>.

Farzam, M., Beitollahpoor, M., Solomon, S.E., Ashbaugh, H.S., Pesika, N.S. (2022). Advances in the fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces inspired by the lotus leaf. *Biomimetics* 7, 196. <https://doi.org/10.3390/biomimetics7040196>.

Liu, G.L., Kazarian, S.G. (2022). Recent advances and applications to cultural heritage using ATR-FTIR spectroscopy and ATR-FTIR spectroscopic imaging. *Analyst* 147, 1777–1797. <https://doi.org/10.1039/d2an00005a>.

Lovell, P.A., Schork, F.J. (2020). Fundamentals of emulsion polymerization. *Biomacromolecules* 21, 4396–4441. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>.

Pieters, K., Mekonnen, T.H. (2024). Progress in waterborne polymer dispersions for coating applications: commercialized systems and new trends. *RSC Sustain.* 2, 3704–3729. <https://doi.org/10.1039/d4su00267a>.

Prosheva, M., Ehsani, M., Joseph, Y., Tomovska, R., Blazhevskia Gilev, J. (2023). Waterborne polymer composites containing hybrid graphene/carbon nanotube filler: Effect of graphene type on properties and performance. *Polym. Compos.* 44, 5188–5200. <https://doi.org/10.1002/pc.27483>.

Prosheva, M., Ozmen-Monkul, B., Gumus, G., Taskin, D.K., Trajcheva, A., Blazevska-Gilev, J., Tomovska, R. (2025). Waterborne advanced optical coatings based on polymer composite with hybrid graphene–metal phthalocyanine nanofiller. *Prog. Org. Coat.* 204, 109260. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109260>.

Ravi-Kumar, S., Lies, B., Lyu, H., Qin, H. (2019). Laser ablation of polymers: A review. *Procedia Manuf.* 34, 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.155>.

Russo, R.E., Mao, X.L., Yoo, J.H., Gonzalez, J.J. (2007). Laser ablation, in: Singh, J.P., Thakur, S.N. (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, second ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 41–70. ISBN 978-0-12-818829-3.

Tiernan, H., Byrne, B., Kazarian, S.G. (2020). ATR-FTIR spectroscopy and spectroscopic imaging for the analysis of biopharmaceuticals. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 241, 118636. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118636>.

Torbus, S., Dolata, M., Jakiela, S., Michalski, J.A. (2019). Analysis of existing thermodynamic models of the liquid drop deposited on the substrate – a sufficient condition of the minimum free energy of the system. *Coatings* 9(12), 791. <https://doi.org/10.3390/coatings9120791>.

Van Herk, A.M. (2013). *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, 2nd ed. Wiley-Blackwell, Oxford. ISBN 978-1-118-63836-1.

Zhang, D., and Guan, L. (2014). Laser Ablation. In *Comprehensive Materials Processing: Thirteen Volume Set* (Vol. 4, pp. V4-125-V4-169). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00406-4>

Zhang, G., Wang, Q., Ni, Y., Liu, P., Liu, F., Leguillon, D., Xu, L.R. (2023). A systematic investigation on the minimum tensile strengths and size effects of 3D printing polymers. *Polym. Test.* 117, 107845. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107845>.