TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

IOONSETE VEDELIKE MÕJU TSELLULOOSI ESTERDAMISE REAKTSIOONI EFEKTIIVSUSELE REAKTIIVSEL EKSTRUSIOONIL

THE EFFICIENCY OF CELLULOSE ESTERIFICATION REACTION IN IONIC LIQUIDS THROUGH REACTIVE EXTRUSION

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Sarlee Roosalu
/nimi/

Üliõpilaskood: 205877EANB

Juhendaja: Viktoria Gudkova
Kaasjuhendaja: Illia Krasnou, teadur
/nimi, amet/

Tallinn 2023

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.
Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.
Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

02. juuni 2023

Autor: .....
/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"....." ..... 20…..

Juhendaja: .....
/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."..... 20… .

Kaitsmiskomisjoni esimees .....
/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks[1]

Mina, Sarlee Roosalu

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Ioonsete vedelike mõju tselluloosi esterdamise reaktsiooni efektiivsusele reaktiivsel ekstrusioonil,"
mille juhendaja on Viktoria Gudkova,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

_____ (kuupäev)

[1] *Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.*

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Sarlee Roosalu, 205877 (nimi, üliõpilaskood)

Õppekava, peaeriala: EANB, materjalitehnoloogia (kood ja nimetus)

Juhendaja(d): Viktoria Gudkova

Illia Krasnou, teadur, 6202906

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Ioonsete vedelike mõju tselluloosi esterdamise reaktsiooni efektiivsusele reaktiivsel ekstrusioonil

(inglise keeles) The efficiency of cellulose esterification reaction in ionic liquids through reactive extrusion

Lõputöö põhieesmärk:

Leida efektiivne ja odav tselluloosi esterdamise reaktsioonikeskkonnana kasutatav ioonne vedelik reaktiivsel ekstrusioonil.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Teemakohane kirjanduslik ülevaade	14.10.2022
2.	Reaktsioonisegude valmistamine ja ekstrudeerimine	31.11.2022
3.	FTIR-analüüs	11.12.2022
4.	Lahustuvuse katse	17.02.2023
5.	Kilede valmistamine	31.03.2023
6.	SEM-analüüs	21.04.2023
7.	Lõputöö kirjutamine – katsetulemuste analüüs, järeldused	19.05.2023

Töö keel: Eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** 5. juuni 2023.a

Üliõpilane: Sarlee Roosalu ..... "....."..... 20…..a
/allkiri/

Juhendaja: Viktoria Gudkova ..... "....."..... 20…..a
/allkiri/

Kaasjuhendaja: Illia Krasnou ..... "....."..... 20…..a
/allkiri/

Programmijuht: Tiia Plamus ..... "....."..... 20…..a
/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA 6
Lühendite ja tähiste loetelu 7
SISSEJUHATUS 8
1. KIRJANDUSÜLEVAADE 10
1.1 Tselluloos 10
1.2 Tselluloosi esterdamine 11
1.3 Tsellulooslauraat 12
1.4 Reaktiivne ekstrusioon 12
1.5 Ioonsed vedelikud 13
1.6 Kaaslahustid 14
2. KASUTATUD MATERJALID JA MEETODID 15
2.1 Materjalid 15
2.1.1 Ioonsed vedelikud 15
2.1.2 Kaaslahusti 21
2.1.3 Esterdamise reagent 22
2.2 Meetodid 23
2.2.1 Tselluloosi ettevalmistus 23
2.2.2 Segude valmistamine 23
2.2.3 Ultraheli eeltöötlus 24
2.2.4 Reaktiivne ekstrusioon 25
2.2.5 FTIR-analüüs 26
2.2.6 Lahustuvuse katse 27
2.2.7 Kile valmistamine 27
2.2.8 SEM-analüüs 28
3. TULEMUSED JA ANALÜÜS 29
3.1 Reaktiivne ekstrusioon 29
3.2 FTIR-analüüs 30
3.2.1 FTIR-analüüsi tulemuste võrdlus 33
3.3 Lahustuvuse katse analüüs 35
3.4 Kile valmistamine 36
3.5 SEM-analüüs 37
KOKKUVÕTE 40
SUMMARY 42
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU 44
Lisa 1 SEM-analüüsi pildid 500x suurendusega 46

EESSÕNA

Käesolev lõputöö „Ioonsete vedelike mõju tselluloosi esterdamise reaktsiooni efektiivsusele reaktiivsel ekstrusioonil" viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudi biopolümeeride tehnoloogia laboris Viktoria Gudkova ja teadur Illia Krasnou juhendamisel. Lõputöö on osa Tallinna Tehnikaülikooli projektist RESTA10 „Tselluloosi keemiline väärindamine ioonsete vedelike keskkonnas."

Autor tänab enda juhendajaid Viktoria Gudkovat ja Illia Kransoud, kes pakkusid abi ja juhiseid lõputöö läbiviimiseks. Samuti tänab autor magistranti Liisi Kippakit, kes laboratooriumis suureks abiks oli.

Bakalaureusetöö raames sünteesitakse biopõhist termoplasti tsellulooslauraati mitmes erinevas ioonse vedeliku ja kaaslahusti DMSO keskkonnas. Uuritakse ioonsete vedelike reaktsioonikeskkonna loomise võimekust ning otsitakse odavam alternatiiv ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] ja katalüsaatori [mTBN] segule. Töö eesmärk on leida RESTA10 projekti raames efektiivne kuid odav esterdamise reaktsioonikeskkonnana kasutatav ioonne vedelik reaktiivsel ekstrusioonil.

Võtmesõnad: tselluloos, tsellulooslauraat, ioonsed vedelikud, reaktiivne ekstrusioon, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

[BMIM][BF_4] - 1-butüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat

[BMIM][OAc] - 1-butüül-3-metüülimidasoolium atsetaat

[BMIM]Br - 1-butüül-3-metüülimidasoolium bromiid

[BMIM]Cl - 1-butüül-3-metüülimidasoolium kloriid

[EMIM]Cl - 1-etüül-3-metüülimidasoolium kloriid

[EMIM][OAc] – 1-etüül-3-metüülimidasoolium atsetaat

[mTBN] – 5-metüül-1,5,7-triasa-bitsüklo-[4.3.0]-non-6-een

[mTBNH][OAc] - 5-metüül-1,5,7-triasa-bitsüklo-[4.3.0]non-6-eenium atsetaat

[N111][TFSI] - Tetraetüülammoonium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid

AGU – anhüdroglükoosi ühik (ingl k *anhydroglucose unit*)

CL – tsellulooslauraat (ingl k *cellulose laurate*)

DMA – Dimetüülatsetamiid

DMF – Dimetüülformamiid

DMSO - Dimetüülsulfoksiid

FTIR - Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopia (ingl k *Fourier-transform infrared spectroscopy*)

IL – Ioonne vedelik (ingl k *Ionic Liquid*)

REX – Reaktiivne ekstrusioon (ingl k *Reactive Extrusion*)

SEM – Skaneeriv elektronmikroskoopia

VL – Vinüüllauraat

SISSEJUHATUS

Viimase 30 aasta jooksul on plastmaterjali tootmine neljakordistunud. Aastavahemikul 2000 kuni 2019 jõudis see koguni 460 miljoni tonnini aastas, millest 353 miljonit tonni samal aastal ka ära visatakse. Äravisatavatest plasttoodetest kõigest 9% taaskasutatakse, 19% põletatakse, 50% viiakse prügimägedele ning 22% lõpetab prügisorteerimise süsteemist väljaspool. [1]

Peamiselt valmivad plasttooted toornafta- ja maagaasitööstuse jääkidest ning kasutatavaid keemilisi ühendeid looduses iseseisvalt ei esine. Sellest tulenevalt akumuleeruvad elutsükkli lõpus tarbeplastid meie veekogudesse ning prügimägedele, sest looduses ei eksisteeri organisme, kes suudaks äravisatud plastmaterjale kergelt lagundada.

Alternatiivina üritatakse välja töötada bioplaste, mis põhinevad elusorganismide poolt sünteestitud polümeeridel nagu tärklis, nisu-gluteen, kaseiin jne. Siiani pole need suutnud vastu panna naftasaadustest valmistatud plasttoodete tugevusomadustele ning paljudel juhtudel konkureeruvad ka toidutööstusega. Selle tulemusel moodustas 2019. aastal biopõhiste plastmaterjalide tootmine kõigest 1% plasti kogutoodangust. [2]

Tselluloos, olles üks kättesaadavamaid ning laialdaselt levinumaid biopolümeere, oleks suurepärane asendus fossiilkütustel põhinevatele plastmaterjalidele. Iga aasta toodavad elusorganismid pea 180 miljonit tonni tselluloosi. Pakkudes taimedele kaitset välitingimuste eest ning omades peamist struktuurihoidmise funktsiooni, kanduksid vastavad omadused ka valmistatavale bioplastile. [3]

Tselluloosi üksinda aga tarbeplasti tootmiseks kasutada ei ole võimalik. Vesiniksidemete ja hüdroksüülrühmade võrgustik muudab tselluloosi paljudes orgaanilistes vedelikes lahustumatuks ning kuumutades degradeerub enne kui saavutab voolava oleku. Seetõttu nõuab tselluloos termoplasti saamiseks modifitseerimist. Üks võimalus on sünteesida tselluloosi estreid, asendades esterdamisreaktsiooni käigus hüdroksüülrühmad estrirühmadega. Tselluloosi estrite sünteesi efektiivsust on võimalik edendada reaktiivse ekstrudeerimisega, mis võimaldab kontrollitud keskkonnas rakendada reaktsioonisegule soojusenergiat ja ühtlasemat mehaanilist segamist. Selline tehnoloogia on aga väheuuritud ning sellest tulenevalt ressursirikas ning kulukas.

Töö eesmärgiks on leida Tallinna Tehnikaülikooli RESTA10 projekti „Tselluloosi keemiline väärindamine ioonsete vedelike keskkonnas" raames efektiivne ja odav esterdamise reaktsioonikeskkonnana kasutatav ioonne vedelik reaktiivsel ekstrusioonil. Töö raames sünteesitakse tselluloosi estrit tsellulooslauraati. Hetkel on biopolümeeride tehnoloogia

laboris tsellulooslauraadi sünteesiks kasutusel ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] ja katalüsaatori [mTBN] segu, mille kombineeritud turuhind on 2000 €/kg. Mainitud segu suudab luua efektiivse reaktsioonikeskkonna tselluloosi modifitseerimiseks. Samas püsib tsellulooslauraadi tootmisvõimekuse suurendamiseks vajadus osavama alternatiivi järele.

Lõputöö esimeses osas antakse ülevaade tselluloosi omadustest ning selgitatakse esterdamise protsessi. Teises osas kirjeldatakse töö läbiviimiseks kasutatud materjale ja meetodeid ning teostatakse kasutatavatele ioonsetele vedelikele põhjalik toksikoloogiline ja majanduslik analüüs.

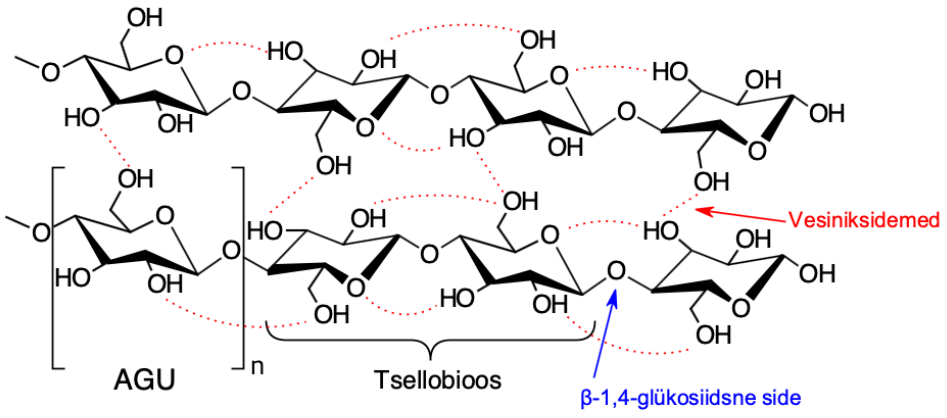
Kolmandas osas viiakse läbi töö jooksul saadud tulemuste analüüs.

1. KIRJANDUSÜLEVAADE

1.1 Tselluloos

Tselluloos on maailmas enimlevinud biomaterjal, mida toodavad nii taimed, vetikad, seened kui ka osad bakterid. Glükoosimolekulidest koosnev ning hargnemata ahelatega homopolüsahhariid on seotud β-1,4-glükosiidsete sidemetega. Tselluloosi meeris, teisisõnu anhüdroglükoosis (ingl k tuletatud lühend AGU) esineb kolm hüdroksüülrühma. Kaks glükosiidsete sidemetega ühendunud tselluloosi AGU moodustavad tsellobioosi. [4]

Tselluloosi polümerisatsiooniaste on suurem kui 10 000 AGU-ühikut ning antud meeride paigutus tselluloosi struktuuris on biopolümeeri mehaanilise tugevuse ning veeresistentsuse põhjuseks. Polüsahhariidi ahelad seovad end omavahel vesiniksidemetega ning moodustavad tugeva tasapinnalise konformatsiooni ehk tselluloosi mikrofibrilli. [3]; [4] Joonisel 1.1 on esitatud tselluloosi struktuur koos tekkivate sidemetega.



Joonis 1.1 Tselluloosi struktuur ning vesiniksidemetega tekkiv tasapinnaline konformatsioon, kus nurksulgude vahel on esitatud korduv tselluloosi AGU polümerisatsiooniastmega n, looksuluga on märgitud tsellobioos, sinise noolega β-1,4-glükosiidne side ning punase punktiirjoonega vesiniksidemed.

Tselluloosi ümbertöötlemise muudab problemaatiliseks selle omadus olla vees lahustumatu. Kolme hüdroksüülrühma olemasolu ühes tselluloosi AGU-s põhjustab tugevaid vesinikmolekulide vahelisi sidemeid, mis ei võimalda tselluloosil lahustuda vees ega paljudes teistes orgaanilistes vedelikes [5]. Tselluloosil puudub ka sulamispunkt ning kõrgetel temperatuuridel degradeerub enne kui saavutab voolava oleku – seetõttu ei saa tselluloosi iseseisvalt termoplastse materjali valmistamiseks kasutada. [6]

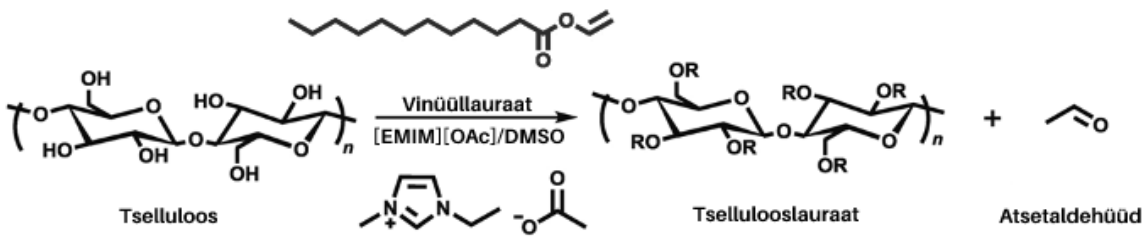
1.2 Tselluloosi esterdamine

Tselluloosist sünteesitud loodusliku päritoluga termoplastid ehk tselluloosi estrid saadakse tselluloosi reageerimisel orgaaniliste hapete, anhüdriidide või happekloriididega. Sõltuvalt kasutatavast reagendist võib lõpptooteks olla tselluloosatsetaat, tselluloosnitraat, tselluloospropionaat või tsellulooslauraat, kus igal polümeeril on erinevad omadused ja kasutusvaldkonnad. Tselluloosi esterdamist eelistatakse sageli teistele modifitseerimisvõimalustele, kuna reaktsiooni käigus lisandub tselluloosi struktuuri uued funktsionaalrühmad, mille tulemuseks on termoplasti parem lahustuvus ja töödeldavus kuid säilib biolagunev omadus. [7]

Antud töö käigus sünteesitakse tsellulooslauraati (ingl k tuletatud lühend CL) erinevates ioonsete vedelike keskkondades, kasutades reagendina vinüüllauraati. Ehkki vinüüllauraat on reaktiivne monomeer, on tselluloos ja vinüüllauraat väga erinevad ühendid ning neil puuduvad funktsionaalrühmad, mis suudaksid omavahel reageerida. Reaktsiooni toimumiseks on vaja modifitseerida tselluloosi struktuuri. [7]

On leitud, et tselluloos lahustub hästi ioonsetes vedelikes (ingl k tuletatud lühend IL) [8]. IL molekulid nõrgestavad tselluloosi hüdroksüülrühmade vahelisi sidemeid ning lõhuvad tselluloosi kristalliinse struktuuri. Tulemuseks on reaktiivsem tselluloosi pind, mis on sobilik edasiseks modifitseerimiseks. [9]

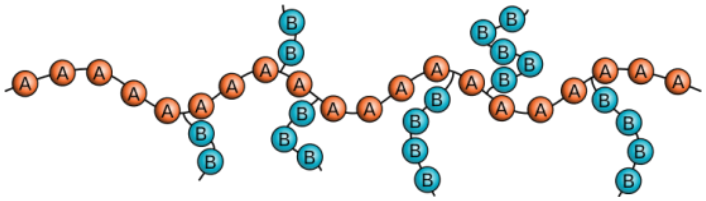
Vinüüllauraat esterdamisreagendina reageerib ioonses vedelikus lahustunud tselluloosiga, asendades sealsete hüdroksüülrühmade vesinikaatomeid karbonüülrühmaga. Tsellulloosi modifitseerimisel on võimalik saavutada asendusaste vahemikus 0-3, sest ühes tselluloosi AGU-s on 3 hüdroksüülrühma. Esterdamise reaktsiooni lõppsaaduseks võib olla tsellulooslauraat asendusastmega 0,5-3. [6]; [7] Illustreerivalt on tselluloosi esterdamise reaktsioon toodud joonisel 1.2.



Joonis 1.2 Tselluloosi esterdamine ioonse vedeliku [EMIM][OAc] ja kaaslahusti DMSO keskkonnas vinüüllauraadiga. Saaduseks tsellulooslauraat, kus R tähistab vinüülestrirühma ning reaktsiooni kõrvalsaaduseks on atseetaldehüüd ehk etanaal. [10]

1.3 Tselluloosilauraat

Tselluloosilauraat on tselluloosi ester, mis saadakse tselluloosi reageerimisel lauriinhappe või vinüülestriga. Vinüüllauraat on vinüülester sünteesitud vinüülatsetaadi reaktsioonil lauriinhappega. Ioonse vedeliku keskkonnas läbib vinüüllauraat radikaalse polümerisatsiooni ning esterdamise käigus moodustab reagent tselluloosiga pook-kopolümeerse (joonis 1.3) tselluloosilauraadi. [8]



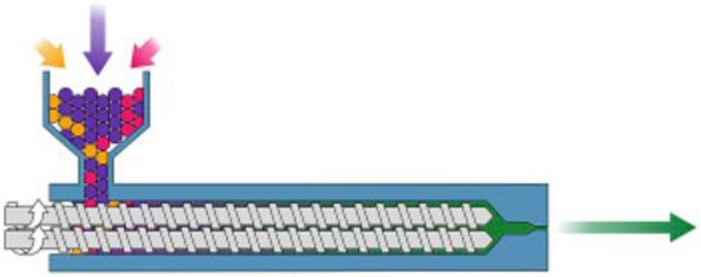
Joonis 1.3 Pook-kopolümeeri struktuur [11]

Tselluloosilauraat on väga heade omadusetega bioplast, mistõttu saab seda kasutada paljudes valdkondades. On leitud, et tselluloosilauraadil on väga head mehaanilised omadused ning madal hapniku- ja niiskuseläbilaskvus. Samuti on CL hüdrofoobne, hapetele, leelistele ja orgaanilistele lahustitele vastupidav ning termiliselt stabiilne, taludes temperatuure kuni 200°C-ni. Antud omadustega sobib tselluloosilauraat pakkematerjalide, nagu kilede ja toidupakendite valmistamiseks. Vastandiks sünteetilistele polümeeridele on tselluloosilauraat ka biolagunev. [7]; [8]

1.4 Reaktiivne ekstrusioon

Reaktiivne ekstrusioon (ingl k tuletatud lühend REX) on protsess, mis seob kahe või enama komponendi samaaegse segamise ja keemilise reaktsiooni. Ekstruuderis on kaks pöörlevat tigu, mille pöörlemiskiirust ja temperatuuri on võimalik reguleerida vastavalt vajalikele tingimustele. Reaktiivne ekstrusioon on tõhus meetod tselluloosi esterdamisel, sest reaktsioon toimub kontrollitud keskkonnas. Soojusenergia ja järjepidev segamine võimaldab reagentide ühtlasemat kombineerimist ning omavahelist reageerimist, saavutades efektiivsema sünteesi tulemuse. [12]

Joonisel 1.4 on kujutatud reaktiivne ekstruuder.



Joonis 1.4 Reaktiivne ekstruuder [13]

Tselluloosi esterdamine toimub REX masinas. Vajalikule temperatuurile seadistatud ekstruuderisse toidetakse läbi kolu ioonses vedelikus ja kaaslahustis lahustunud tselluloos ning esterdamise reagent [13]. Sealt suundub segu kaheteolisesse segajasse, mis on disainitud spetsiaalselt kõrge viskoossusega ainete töötlemiseks [10]. Reaktori kuumus parandab lisatud esterdamise reagendi reageerimist tselluloosiga, andes sellele termomehaanilist energiat. Reaktsiooni käigus tekib tselluloosi ester, mis eraldub läbi düüsi filamendina. [14]

REX-meetod on kasutusel olnud aastakümneid, kuid tselluloosi estrite reaktiivne ekstrudeerimine on siiani väheuuritud meetod. Põhjuseks on pikaajaline tselluloosi lahustumise keerukus ning lahustamata tselluloosi raskendatud töötlemine. [10]

1.5 Ioonsed vedelikud

Ioonsete vedelike avastus 1914. aastal oli oluline samm rohelisema biopõhise tarbeplasti väljatöötamiseks. Tselluloosi, olles tavaolekus väga heade mehaaniliste omadustega, on üritatud lahustada ning esterdada aastakümneid. Mõningad lahustid, mida kasutati, olid happed ja alused, nagu väävelhape (H_2SO_4) või naatrium hüdroksiid (NaOH). Antud lahusteid muutis problemaatiliseks tselluloosi lahustumiseks vajaminev suur kogus. Segunemisel hakkas tselluloos teatud määral degradeeruma ning lõhutud struktuuriga tselluloosi on raskem ümber töödelda. [15]

Ioonsed vedelikud (ingl k tuletatud lühend IL) on vedelas olekus soolad ning koosnevad ainult ioonidest. Tselluloos lahustub tõhusalt IL-des, sest need sisaldavad tugevaid vesinikmolekulide aktseptoreid, nagu Cl^-, Br^- või SCN^-. Aktseptorid lõhuvad tselluloosi vesiniksidemeid, mistõttu on nendest lahustites võimalik saavutada tselluloosi lahustuvuse määr umbes 15-20%. [9]; [16]

Kõrge termiline ja keemiline stabiilsus, madal aururõhk ning võimekus seguneda mitmete lahustega, on ioonsete vedelike avastus lihtsustanud tselluloosist termoplasti tootmist ning laialdasemate uuringute läbiviimist. [8]

Esterdamisel on ioonse vedeliku roll nõrgestada tselluloosi vesiniksidemeid, võimaldades paremat reaktsioonikeskkonda esterdamisreagendile ja tselluloosile. Tekkiva derivaadi viskoossus on kõrge ning tselluloosi lahustuvus ioonses vedelikus aeglane, kuid nimetatud omadusi saab parandada kaaslahustite lisamisel. [15]

Ioonsete vedelike eelis teiste lahustite ees on võime seda taaskasutada [15]. Ioonseid vedelikke on protsessi jooksul valminud jääkidest võimalik eraldada läbi mitme erineva tehnoloogia nagu näiteks destillatsioonil, ekstraheerimisel või adsorbtsioonil [17]. Ioonsete vedelike taaskasutus on oluline, sest kõik ioonsed vedelikud on biolagunematud ning toksilised. Tootmisjääkidest eemaldatud ioonsete vedelike korduskasutus aitab vältida nende sattumist loodusesse ning vähendada tootmiskulusid. [16]

1.6 Kaaslahustid

Tselluloosi esterdamisel on kaaslahustite eesmärk parandada tekkiva derivaadi omadusi. Kaaslahusti lisamisel väheneb derivaadi viskoossus ning suureneb massiülekande kiirus. Samuti väheneb keemilise reaktsiooni aeglustamist põhjustav steeriline takistus – tselluloosi puhul on antud takistuseks van der Waalsi jõud. [8]

Parandades lahustuvuse võimekust ning kiirust, suudab kaaslahusti ja ioonse vedeliku segu lahustada tselluloosi tõhusamalt kui samas koguses ioonne vedelik üksinda. Seetõttu vähendab kaaslahusti ka vajaminevat ioonse vedeliku kogust. [18]

2. KASUTATUD MATERJALID JA MEETODID

2.1 Materjalid

2.1.1 Ioonsed vedelikud

Katsete tegemiseks valiti järgmised ioonsed vedelikud:

1. 1-butüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat ([BMIM][BF_4]) – Iolitech Ionic Liquids Technologies, 99%, CAS 174501-65-6
2. 1-butüül-3-metüülimidasoolium atsetaat ([BMIM][OAc]) – Proionic, ≥98%, CAS 284049-75-8
3. 1-butüül-3-metüülimidasoolium bromiid ([BMIM]Br) – Iolitech Ionic Liquids Tehnologies, 99%, CAS 85100-77-22
4. 1-butüül-3-metüülimidasoolium kloriid ([BMIM]Cl) – Iolitech Ionic Liquids Technologies, 99%, CAS 79917-90-1
5. 1-etüül-3-metüülimidasoolium atsetaat ([EMIM][OAc]) – Proionic, ≥98%, CAS 143314-17-4
6. 1-etüül-3-metüülimidasoolium kloriid ([EMIM]Cl) – Sigma-Aldrich, ≥95%, CAS 65039-09-0
7. 5-metüül-1,5,7-triasa-bitsüklo-[4.3.0]non-6-eenium atsetaat ([mTBNH][OAc]) – Lioutin Group Oy, >98%
8. Tetraetüülammoonium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid ([N111][TFSI]) – Iolitec Ionic Liquids Technologies, >99%, CAS 161401-26-9

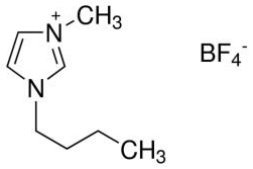
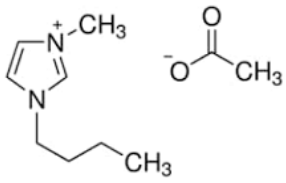
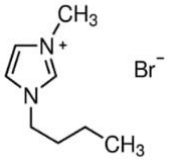
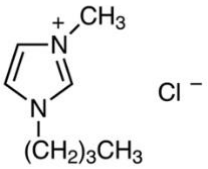
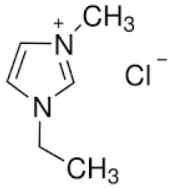
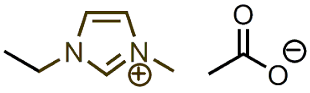
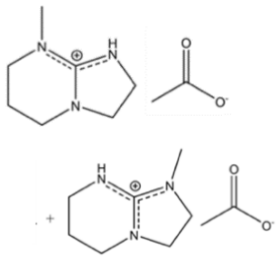
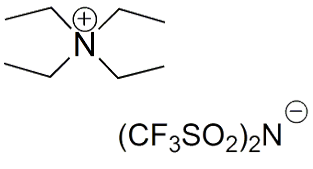
Antud ioonsete vedelike omadused on toodud tabelites 2.1 ja 2.2.

IL-ide omaduste uurimiseks kasutati allikatena ohutuskaarte, mis leiti, kasutades CAS numbrit[1]. Informatsiooni kogus oli uuringute puudumise tõttu piiratud ning mitmed omadused ioonsetel vedelikel teadmata. Näiteks polnud allikate põhjal võimalik määrata ioonsete vedelike keemistemperatuure.

Degradeerumistemperatuur saadi 2021. aastal Chenqian Xu ja Zhenmin Cheng poolt läbiviidud uuringust „Thermal Stability of Ionic Liquids: Current Status and Prospects for Future Development", mille käigus uuriti ioonsete vedelike termostabiilsust läbi termogravimeetrilise analüüsi. [19]

[1] Keemiliste ainete identifikaator Chemical Abstract Service-i poolt.

Tabel 2.1 Ioonsete vedelike omadused (1/2)

Jrk Nr	Ioonne vedelik	Keemiline struktuur	Keemiline valem	Molaar-mass g/mol	Sulamis-temp. °C
1.	[BMIM][BF_4]		$C_8H_{15}BF_4N_2$	226,03	-71
2.	[BMIM][OAc]		$C_{10}H_{18}N_2O$	198,26	-20
3.	[BMIM]Br		$C_8H_{15}BrN_2$	219,12	70
4.	[BMIM]Cl		$C_8H_{15}ClN_2$	174,67	-70
5.	[EMIM]Cl		$C_6H_{11}N_2Cl$	146,62	78
6.	[EMIM][OAc]		$C_8H_{14}N_2O_2$	170,21	-45
7.	[mTBNH][OAc]		$C_9H_{17}N_3O_2$	199,13	-15
8.	[N111][TFSI]		$C_{10}H_{20}F_6N_2O_4S_2$	410,4	108

Tabel 2.2 Ioonsete vedelike omadused (2/2)

Jrk Nr	**Ioonne vedelik**	**Degradeerumis-temp. ºC**	**Korrodiivsed omadused**	**Viskoossus toatemp. Pa·s**
1.	[BMIM][BF_4]	384	Kõrgetel temperatuuridel tekitab korrodeerivaid aure: CO_2; CO; NO_x ja HF.	0,104
2.	[BMIM][OAc]	222	Kõrgetel temperatuuridel tekitab korrodeerivaid aure: CO_2; CO ja NO_x	0,208
3.	[BMIM]Br	255	Puudub informatsioon	Tahke
4.	[BMIM]Cl	260	Puudub informatsioon	0,134
5.	[EMIM]Cl	263	Kõrgetel temperatuuridel tekitab korrodeerivaid aure: CO_2; CO; NO_x ja HCl	Tahke
6.	[EMIM][OAc]	-	Puudub informatsioon	0,093
7.	[mTBNH][OAc]	-	Puudub informatsioon	-
8.	[N111][TFSI]	400	Kõrgetel temperatuuridel tekitab korrodeerivaid aure: CO_2; CO; NO_x ; HF ja SO_x	Tahke

Ioonsete vedelike toksikoloogiline analüüs

Töös kasutatavate ioonsete vedelike, nende katioonide ja anioonide toksikoloogiliseks analüüsiks kasutati Jolanta ja Michał Flieger-i poolt 2020. aastal läbiviidud uuringut „Ionic Liquids Toxicity – Benefits and Threats". [20] Toksikoloogilise analüüsi eesmärk on paremini mõista ioonsete vedelike mõju biosfäärile ning uurimusele lähtudes teha jätkusuutlikumaid otsuseid esterdamise komponentide valimisel.

Ioonsed vedelikud on lahustid, mis koosnevad orgaanilistest katioonidest, nagu ammooniumist, imidasooliumist, püridiiniumist, piperidiiniumist või pürrolidiiniumist, koos halogeensete, fluoritud või orgaaniliste anioonidega. IL-e peetakse sageli keskkonnasõbralikeks ühenditeks, sest nende kõrge termiline stabiilsus ja madal aururõhk toatemperatuuril muudavad need mittelenduvaks ja takistab nende vabanemist Maa atmosfääri. Kuna ioonsete vedelike kasutus erinevates valdkondades laieneb, kasvab mure vee- ja maismaa saastumise pärast. Seetõttu on tungiv vajadus määrata IL-de toksiline ja antimikroobne toime keskkonnale, sest nende keskkonda sattumise võimalus kasvab süstemaatiliselt. [20]

J. ja M. Fliegeri uuringus jälgiti ioonsete vedelike mõju mitmetele erinevatele elukeskkondadele. Analüüsiti mikroorganismide, vee-elukeskkonna, kultuurtaimede ja inimrakkude vastupanu ioonsete vedelike mõjudele.

Uuringust selgus, et IL-de toksilisus on mikroorganismidele ohtlikum võrreldes tavaliste lahustite nagu fenooli, tolueeni või benseeniga, ja varieerub sõltuvalt bakteri liigist. Näiteks ioonne vedelik [BMIM]Br oli kõikidest uuritavatest imidasooliumist ja bromiididi ioonidest koosnevatest ioonsetest vedelikest mikroorganismidele kõige toksilisem. [20]

Imidasooliumi ja kloriidi ioonidega ioonsete vedelike nagu [EMIM]Cl ja [BMIM]Cl puhul ei tuvastatud mikroorganismide morfoloogilisi muutuseid, kuid kontsentratsiooni kasvades langes bakterite paljunemine drastiliselt. Pürrolidiiniumil põhinevate ioonsete vedelike puhul täheldati nende akumulatsiooni bakteri rakuseintes ehk mikroorganismid ei suutnud ioonseid vedelikke väljutada. Mikroorganismide paljunemisvõime langust kirjeldati iga uuritava IL puhul. [20]

Ioonsetele vedelikele on veeorganismid kõige tundlikumad. Kõigest 70 μM ioonset vedelikku [BMIM][BF_4] oli surmav kontsentratsioon poolele uuritavale testpopulatsioonile. Uuringus täheldati kõikide IL-ide toksilisust vetikatele ning aja jooksul tõusis veeorganismide embrüo suremus. Märgatavalt vähenes arenevate loodete kaal. [20]

Avastus, et imidasooliumil, püridiiniumil ja pürrolidiiniumil põhinevad ioonsed vedelikud biolagunevad väga vähesel määral andis uuringule tõuke uurida nende mõju pinnasele ning põllumajandusele. Mainitud katioonidiega ioonsete vedelike toksilisus kultuurtaimedele kasvas märgatavalt alküülsete kõrvalahelate pikenemisel. Pikemate ahelatega ioonsed vedelikud imendusid kergemini ümbritsevasse pinnasesse muutudes keskkonnas püsivaks saasteaineks. Vastupidiselt lühikeste alküülahelatega ioonsed vedelikud saavutasid suurema mobiilsuse ja hüdrofiilsuse, põhjustades pikemas perspektiivis pinnavee reostust. Ioonsete vedelike kontsentratsioon pinnases vähendas nisu, riisi ja teiste uuritavate kultuurtaimede idanemist ning kasvavad taimed olid tavalisest väiksemad. Seevastu mullakolloidid ehk keemiliselt aktiivsed mullaosakesed seovad hästi imidasooliumi ja püridiiniumi katioone, muutes neid aja jooksul vähem toksilisemaks. [20]

Ioonsete vedelike toksilisus erinevat tüüpi inimrakkudele on põhjalikult uuritud, kasutades epiteelrakke ja kasvaja rakuliine. Leiti, et IL-e keskmine surmav kontsentratsioon oli antud rakkudele oluliselt madalam võrreldes orgaaniliste lahustitega. Selgus, et piperidiiniumil ja pürrolidiiniumil põhinevad IL on vähem toksilised kui nende püridiiniumil põhinevad homoloogid. [20]

Ioonsete vedelike eelis teiste lahustite ees on võime neid taaskasutada. Lähtudes Jingjing Zhou, Hong Sui, Zhidan Jia, Ziqi Yang, Lin He, ja Xingang Li läbiviidud uuringust „Recovery and purification of ionic liquids from solutions: a review" on kõiki lõputöös kasutatud ioonseid vedelikke võimalik tootmisjääkidest eraldada. [17] Selleks, et tagada taastatud IL puhtus ja taaskasutamise edukus on oluline erinevaid tootmisjääke üksteisest eraldada vastavalt kasutatavatele komponentidele.

J. ja M. Fliegeri uuringule lähtudes ei ole võimalik eristada ühte kindlat vähetoksilist ioonset vedelikku. Sellegi poolest on oluline mõista IL ohtlikust keskkonnale ning tsellulooslauraadi tootmisel teha otsuseid jätkusuutlikust meeles pidades. Ioonsete vedelike riski biosfäärile vähendab märgatavalt nende taastamine tootmisjääkidest, vältides nii nende suuremahulist paiskumist keskkonda.

Ioonsete vedelike majanduslik analüüs

Ioonsete vedelike majandusanalüüsi jaoks kasutati baasväärtusena Iolitec ettevõtte hinnapakkumist, sest kõik uuritavad ioonsed vedelikud (välja arvatud [mTBNH][OAc]) olid ettevõtte tootevalikus olemas. Kuna ioonsetel vedelikel puudub konkreetne turuväärtus ning nende hind sõltub mitmetest teguritest, otsiti võrdluseks ka ettevõtte Proionic hinnapakkumine.

Ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] puhul kasutatakse erandlikult Liuotin Group-i hinnapakkumist, sest on hetkel ainus teadaolev ettevõte turul, mis tegeleb aktiivselt mainitud IL sünteesimisega. Kuna antud ettevõte pakub minimaalse ostetava kogusena 1 kg siis kasutati võrdluseks samas koguses teiste ioonsete vedelike hindu.

Liuotin Group-i poolt sünteesitud 5-metüül-1,5,7-triasa-bitsüklo-[4.3.0]non-6-eenium atsetaadi [mTBNH][OAc] 1 kg hind on 1000 €/kg, kuid tsellulooslauraadi valmistamisel on antud segus oluline katalüsaatori 5-metüül-1,5,7-triasa-bitsüklo-[4.3.0]-non-6-een ehk [mTBN] olemasolu. Liuotin Group-i superaluse [mTBN] 1 kg hind on samuti 1000 €/kg. Seetõttu on edukaks CL-i sünteesiks vajalik segu koguhind 2000 €/kg. Tsellulooslauraadi tootmisvõimekuse suurendamiseks oleks vaja odavamat, kuid sarnase reaktsioonikeskkonna loomise efektiivsusega ioonset vedelikku. Seetõttu on majandusliku analüüsi eesmärk leida hinnaklassi võrdlusest odavamaid alternatiive.

Iolitec hinnapakkumise põhjal on esitatud kahanevas järjekorras analüüsitavate ioonsete vedelike hinnad 1 kg kohta tabelis 2.3.

Tabel 2.3 Ettevõtte Iolitec ioonsete vedelike hinnapakkumine

Ioonne vedelik, puhastusaste	**Iolitec hinnapakkumine €/kg**
[N111][TFSI], >98%	1152
[EMIM]Cl, >98%	894
[BMIM][OAc], >98%	740
[EMIM][OAc], >98%	709
[BMIM][BF_4], 99%	508
[BMIM]Br, 99%	373
[BMIM]Cl, 99%	311

Ioonsete vedelike puhul määravad lõpptoote hinna mitmed erinevad tegurid, näiteks selle puhtuse tase, sünteesimeetod, tootmiseks vajalike toorainete olemasolu, nõudlus konkreetse ioonse vedeliku järele ja tootmismaht. Kõrgema puhtusastmega ioonsed vedelikud, kallimad lähtematerjalid ja toorainete piiratud kättesaadavus võivad kaasa tuua ioonse vedeliku hinna tõusu.

Ioliteci puhul olid kõik IL odavamad ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] ja katalüsaatori koguhinnast.

Ettevõte Proionic tegeleb spetsiifiliselt imidasooliumi ja pürrolidiiniumi põhiste ioonsete vedelike tootmisega. [EMIM][OAc] puhastusastmega ≥98% on Proionic ettevõttes 380

€/kg ehk pea kaks korda odavam kui Iolitecis. Seevastu ioonne vedelik [BMIM][BF_4] puhastusastmega ≥98% umbes 1,5 korda kallim. [21] Proionic ja Iolitec hinnavõrdlus saadavatele ioonsetele vedelikele on toodud tabelis 2.4.

Tabel 2.4 Iolitec ja Proionic ioonsete vedelike hinnavõrdlus kg kohta

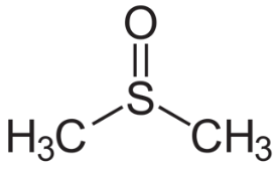
Ioonne vedelik	**Iolitec €/kg**	**Proionic €/kg**
[BMIM][OAc]	740	500
[EMIM][OAc]	709	380
[BMIM][BF_4]	508	830

Majanduslikust analüüsist selgus, et ioonsele vedelikule [mTBNH][OAc] sobivad odavamateks alternatiivideks kõik uuritavad ioonsed vedelikud. Samas ei ole välistatud, et [mTBNH][OAc] sünteesi populaarsuse kasvades turuhind langeb, kuid lähituleviku perspektiivis säilib vajadus tsellulooslauraadi valmistamisel odavama alternatiivi järele.

2.1.2 Kaaslahusti

Tsellulooslauraadi sünteesil lisatakse reaktsioonisegusse kaaslahustit DMSO (Fisher Chemicals, 99,9%, CAS 67-68-5).

DMSO ehk dimetüülsulfoksiid (C_2H_6OS) on madala toksilisusega, polaarne orgaaniline kaaslahusti, millel on väga head lahustavad omadused. Dipolaarne ja aprotoonne kaaslahusti ei anneta reaktsiooni vesinikmolekule ning seetõttu ei moodustu reaktsiooni ajal vesiniksidemeid. See omadus on eriti oluline just tselluloosi esterdamise protsessis. [22] Joonisel 2.1 on esitatud DMSO keemiline struktuur.

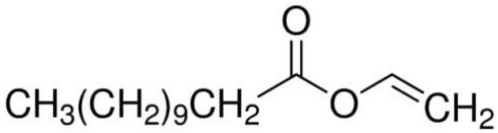


Joonis 2.1 Dimetüülsulfoksiidi keemiline struktuur [23]

DMSO sulamistemperatuur on 19°C ehk toatemperatuuril on see vedel. Kõrge keemistemperatuur (196°C) võimaldab kasutamist ka antud töös reaktiivsel ekstrudeerimisel, mis toimub 120°C juures. [22]

2.1.3 Esterdamise reagent

Antud töös kasutatakse esterdamise reagendina vinüüllauraati (TCI Chemicals, >99%, CAS 2146-71-6), mille keemiline struktuur on toodud joonisel 2.2.



Joonis 2.2 Vinüüllauraadi keemiline struktuur [24]

Vinüüllauraat ehk VL ($C_{14}H_{26}O_2$) on efektiivne reaktsioonireagent. Vinüüllauraati on võimalik sünteesida vinüülatsetaadi reageerimisel lauriinhappega, kuid esineb ka looduses *Pilocarpus jaborandi* taimes. VL on orgaaniline ning madala toksilisusega. Struktuuris esinevad atsüülkatioonid on hea stabiilsusega ning asendavad efektiivselt tselluloosi hüdroksüülrühmi. Kõrge keemistemperatuuriga (238°C) on sobilik reaktiivsel ekstrusioonil. [24]

2.2 Meetodid

2.2.1 Tselluloosi ettevalmistus

Reaktsioonisegude valmistamisel kasutatakse mikrokristalliinset tselluloosi (Carl Roth, CAS 9004-34-6).

Tselluloos imab hügroskoopsuse tõttu ümbritsevast õhust niiskust ning üleliigne vesi mõjutab esterdamise reaktsiooni tulemust. Seetõttu on tselluloosist vee eemaldamine oluline ettevalmistusprotsess. Selleks jaotatakse mikrokristalliinne tselluloos ühtlaselt petri tassidesse ning kuivatatakse vaakumahjus 105°C juures 24 tundi. Kuivatatud tselluloosi hoiustatakse madala hapnikusisaldusega kindalaekas.

2.2.2 Segude valmistamine

Tabel 2.5 Segude valmistamise retsept

IL g	DMSO g	Vinüüllauraat g	Tselluloos g
1,96	1,96	4,12	1,96

Reaktiivse ekstrusiooni segu valmistatakse inertse atmosfääriga kindalaekas, kus hapnikusisaldus on <1 ppm (~0,7 ppm). Komponendid kaalutakse vastavalt tabelis 2.5 toodud retsepti järgi 25 ml-sse kaalupudelisse.

Ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] puhul on oluline mainida, et segu valmistamisel kasutatakse lisaks teistele komponentidele 0,39 g (10% ioonse vedeliku ja kaaslahusti kogusest) katalüsaatorit [mTBNH][OAc] superalust:

5-metüül-1,5,7-triasa-bitsüklo-[4.3.9]non-6-een ([mTBN]) – Liuotin Group Oy, >98%.

[mTBNH][OAc] koos katalüsaatoriga on RESTA10 projekti raames peamine kasutatav segu tsellulooslauraadi sünteesil, mistõttu kasutatakse seda antud töös referentsväärtusena.

Koostisosad segatakse ning kaalupudel suletakse korgiga. Kork kinnitatakse ettevaatusabinõuna parafilm teibiga.

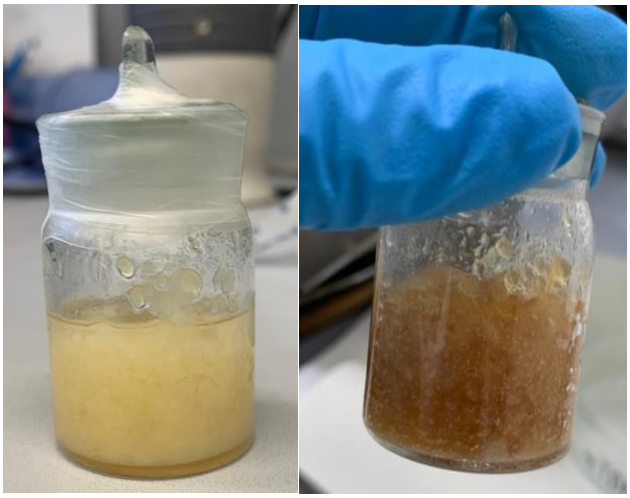
2.2.3 Ultraheli eeltöötlus

Ultraheli eeltöötlus on tselluloosi estrite sünteesil kasutatav meetod, mis hõlmab tselluloosmaterjali tutvustamist kõrgsageduslikele helilainetele. Ultraheli eeltöötluse eesmärk on parandada reagendi ligipääsetavust ja reaktsioonivõimet, lõhkudes tselluloosi kiulist struktuuri ja võimaldades reaktiivile suuremat reaktsioonipinda. Ultraheli eeltöötlus aitab nõrgestada vesiniksidemeid tselluloosi mikrofibrillis ja suurendab materjali poorsust tagades suurema reaktsioonikiiruse ja parandades sünteesitava tselluloosi estri kvaliteeti. [25]

Antud töös asetatakse valmistatud segu 30 minutiks 80°C-ni soojendatud GT Sonic ultraheli vanni (joonis 2.3). Joonisel 2.4 on näidatud segu kaalupudelis enne ja pärast ultraheli eeltöötlust.



Joonis 2.3 Ultraheli eeltöötluse vann GT Sonic (autori pilt)

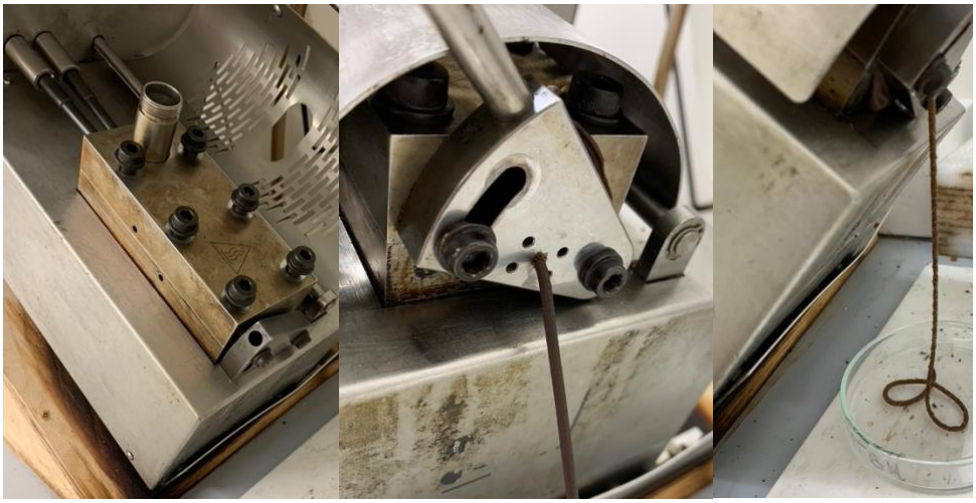


(a) (b)

Joonis 2.4 Segu kaalupudelis (a) enne ja (b) pärast ultraheli eeltöötlust (autori pilt)

2.2.4 Reaktiivne ekstrusioon

Reaktiivsel ekstrusioonil kasutatakse HAAKE MiniCTW kahe-teolist ekstruuderit ning arvutiprogrammi MiniLab. Joonisel 2.5 on toodud ekstrudeerimisprotsessi erinevad etapid. Läbi arvutiprogrammi seadistatakse ekstruuder 120°C-le. Ultraheli vannist väljuv segu toidetakse läbi kolu ekstruuderisse ning lastakse seguneda 10 minutit 60 rpm juures. 10 minuti möödudes avatakse düüs ning väljuv filament korjatakse petri tassi.



(a) (b) (c)

Joonis 2.5 Reaktiivne ekstrusioon: (a) Kahe-teoline ekstruuder; (b) avatud düüs; (c) väljuv filament (autori pilt)

Kuivatamine ja pesemine

Reaktiivsel ekstrusioonil tekkinud filament pestakse koheselt peale REX-i destilleeritud vees, et eemaldada ioonse vedeliku, kaaslahusti ja reageerimata vinüüllauraadi jäägid. 250 ml-sesse koonilisse kolbi pannakse sünteesitud filament ning täidetakse ~200 ml destilleeritud veega. Kolb asetatakse magnetsegajale, kus filamenti mehaaniliselt segatakse toatemperatuuril tund aega.

Pestud filament filtreeritakse, asetatakse petri tassi ning kuivatatakse 70°C vaakumahjus 24 tundi.

Kuivatatud filament jahvatatakse jahvatusmasinas (IKA A11 basic) väiksemateks graanuliteks ning pestakse sarnaselt esimesele korrale magnetsegajal ~200 ml destilleeritud vees tund aega. Aja möödudes filtreeritakse jahvatatud tsellulooslauraat nutš filtriga ning pannakse taaskord 70°C vaakumahju 24 tunniks kuivama.

2.2.5 FTIR-analüüs

Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopia (ingl k tuletatud lühend FTIR) on tehnika, millega on võimalik määrata orgaaniliste materjalide (sh polümeeride) ja teatud anorgaaniliste ühendite keemilist struktuuri. FTIR-analüüs põhineb infrapunakiirguse neeldumisel vastavalt molekulaarsete sidemete vibratsioonile. Analüüsi tulemusel valmib spekter, mida saab kasutada proovis esinevate sidemete tuvastamiseks. [26]

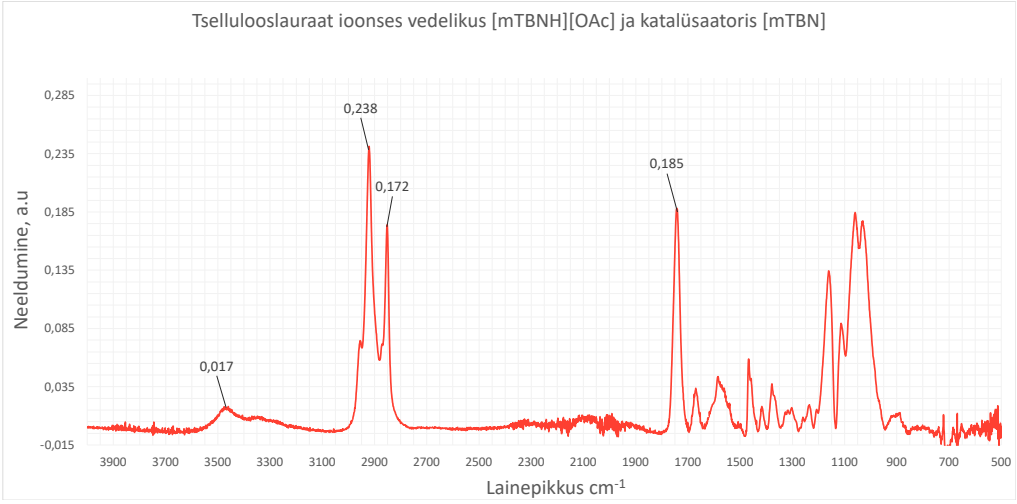
Antud töös viiakse analüüsid läbi kasutades spektromeetrit Interspec 200-X (Interspectrum). Jahvatatud ja pestud filament pressitakse mehaanilise pressiga (Arbe Mechine Mfg. Inc Standard Vulcanizers VD-102 220V) 7 minuti jooksul 50°C juures õhukeseks kileks, et saavutada ühtlasem materjali pind (joonis 2.6).



(a) (b)

Joonis 2.6 (a) Mehaaniline press; (b) pressitud tsellulooslauraadi filament (autori pilt)

Joonisel 2.7 on toodud näide töö käigus saadud ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] ja katalüsaatori [mTBN] keskkonnas valminud tsellulooslauraadi FTIR-spektrist.



Joonis 2.7 FTIR-spekter tsellulooslauraadist ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] ja katalüsaatori [mTBN] segus.

2.2.6 Lahustuvuse katse

Antud töö käigus on lahustuvuse katse eesmärk kile valmistamise protsessiks sobilike lahustite leidmine. Samuti aitab lahustuvuse katse tulemused anda aimu reaktsiooni toimumise edukusest ning ligikaudsest asendusastmest. Mida halvemini lahustub tsellulooslauraat valitud lahustites, seda vähem on vinüüllauraat tselluloosiga reageerinud.

Lahustuvuse katse viiakse läbi igal valminud tsellulooslauraadil neljas erinevas lahustis:

- dimetüülsulfoksiidis (DMSO) – Fisher Chemicals, 99,9%, CAS 67-68-5;
- püridiinis – Sigma-Aldrich, ≥99%, CAS 110-86-1;
- dimetüülformamiidis (DMF) – Sigma-Aldrich, ≥99,8%, CAS 68-12-2;
- dimetüülatsetamiidis (DMA) – Sigma-Aldrich, 99%, CAS 127-19-5.

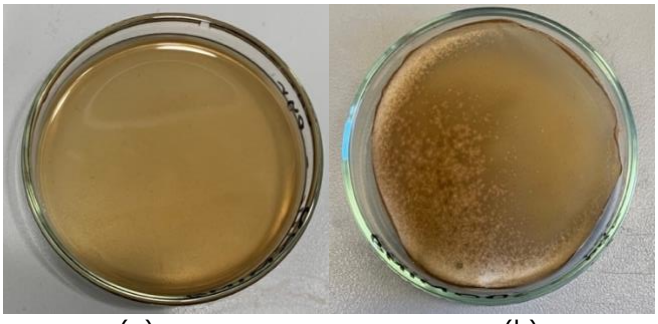
Umbes 0,2 g tsellulooslauraati ja ~10 ml lahustit lisatakse kaalupudelisse ning mehaaniliselt segatakse magnetsegajal toatemperatuuril 24 tundi.

2.2.7 Kile valmistamine

Igast reaktiivsel ekstrusioonil saadud tsellulooslauraadi proovist valmistatakse õhuke kile, et uurida tsellulooslauraadi kile pinnastruktuuri ning vaadata lahustuvuse ulatust.

Kile valmistatakse lahustis, milles lahustuvuse katse läbiviimisel lahustusid enamus proovid. Kaalupudelisse valmistatakse 5 g segu, millest tsellulooslauraat moodustab 0,7% kogumassist. Segu segatakse mehaaniliselt magnetsegajal toatemperatuuril 24 tundi ning aja möödudes valatakse lahustunud segu petri tassi. Lahustunud segu hoiustatakse umbes nädal aega tõmbekapis, et kasutatud lahusti välja aurustuks.

Kile eemaldatakse petri tassilt veevannis ning kuivatatakse 70°C vaakumahjus 24 tundi. Protsessi lõppsaaduseks on õhuke tsellulooslauraadi kile (joonis 2.8).



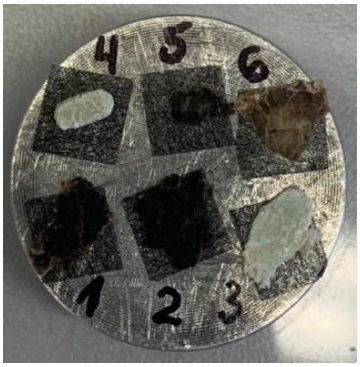
(a) (b)

Joonis 2.8 Kile valmistamise etapid: (a) lahustunud segu; (b) valmis kile (autori pilt)

2.2.8 SEM-analüüs

Skaneeriv elektronmikroskoop (Hitachi TM1000 Tabletop Scanning Electron Microscope), lühendatult SEM võimaldab analüüsida tahkete ainete morfoloogiat, topoloogiat ning pinnastruktuuri. Tekitades suure energiaga elektronkiire ning elektromagnetläätsega suure eraldusvõimega pildi, on analüüsi abil võimalik tuvastada saasteaineid ning tundmatuid komponente proovis. [27]; [28]

SEM-analüüs viiakse läbi FTIR-analüüsiks kasutatud pressitud proovidel, et kindlustada materjali ühtlasem pind. Samuti tehakse pildid valmistatud kiledest. Väikeste mõõtmetega ~3x3 mm suurused tsellulooslauraadi proovid kinnitatakse alumiiniumist proovihoidjale kahepoolse teibiga ning nummerdatakse vastavalt, et näidiseid hiljem tuvastada (joonis 2.9). Mikroskoobiga tehakse igast proovist kahe erineva suurendusega pilt: 500x ja 2000x suurendusega.



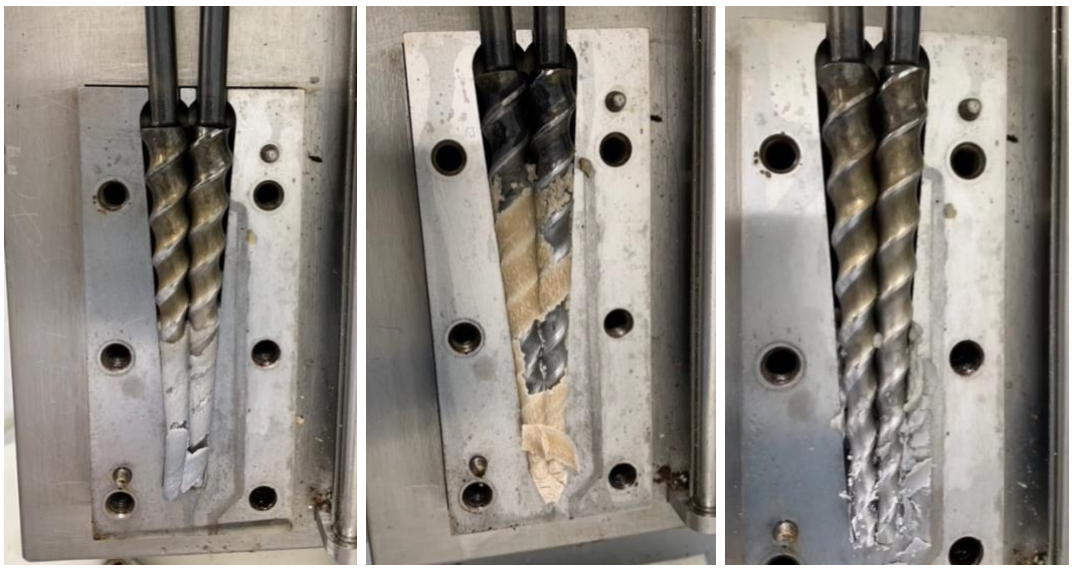
Joonis 2.9 SEM-analüüsiks ettevalmistatud proovid proovihoidjal (autori pilt)

3. TULEMUSED JA ANALÜÜS

3.1 Reaktiivne ekstrusioon

Reaktiivse ekstrusiooni tulemusena õnnestus kaheksast uuritavast segust kätte saada viis erinevatel ioonsetel vedelikel põhinevat tsellulooslauraadi näidist.

Reaktiivne ekstrusioon ebaõnnestus kolme ioones vedeliku puhul: [BMIM][BF_4], [BMIM]Br ja [N111][TFSI]. Düüsi avamisel peale kümmet minutit väljus kõigil ebaõnnestunud juhtudel ekstruuderist pruunikas läbipaistev vedelik ning tigude vahele jäi alles lahustumata kujul tselluloos (joonis 3.1).



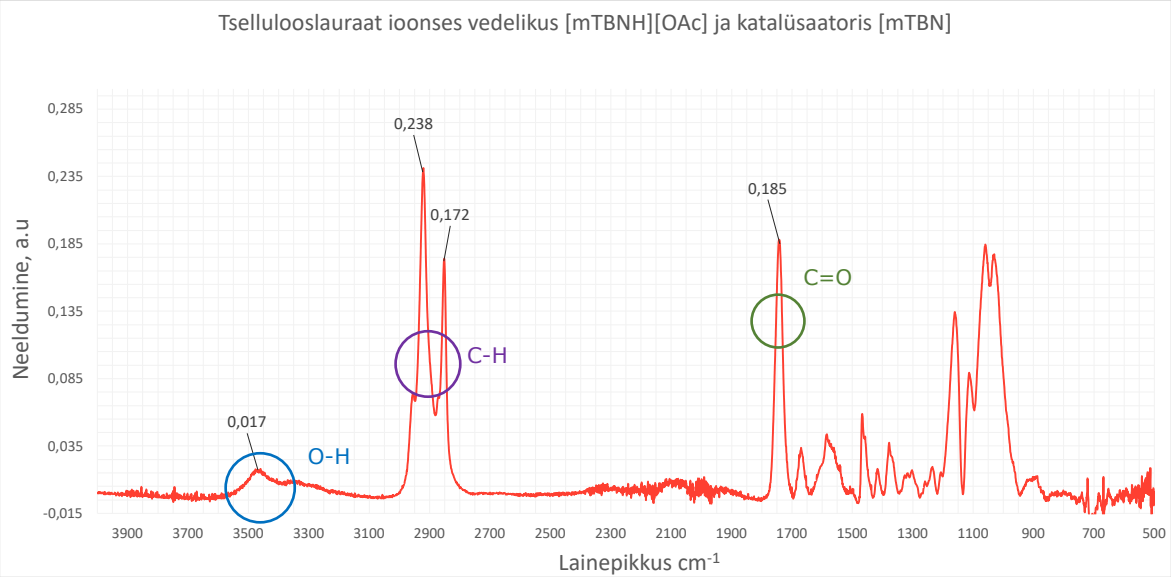
(a) (b) (c)

Joonis 3.1 Ebaõnnestunud segud reaktiivse ekstrusiooni lõpus. (a) [BMIM][BF_4]; (b) [BMIM]Br; (c) [N111][TFSI] (autori pilt)

3.2 FTIR-analüüs

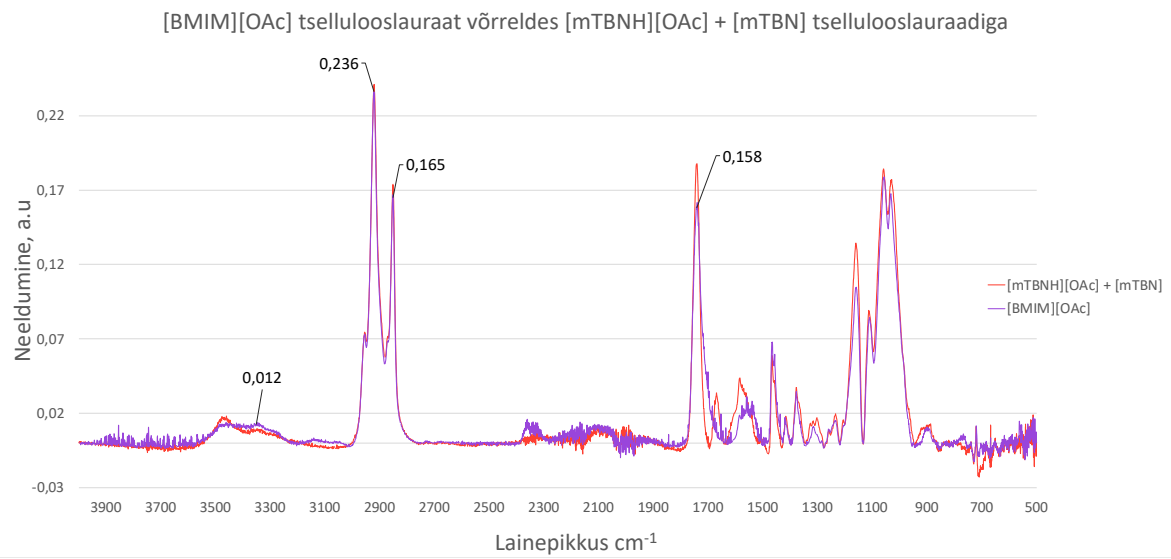
FTIR-spektroskoopia eesmärk on tsellulooslauraatide keemilise struktuuri kvantitatiivne analüüs. FTIR-analüüsiga ei ole võimalik määrata tselluloosi modifitseerimisel toimunud asendusastet, kuid seevastu on võimalik näha struktuuris esinevaid keemilisi komponente. Analüüsi tulemusel jälgitakse tselluloosi O-H-sidemete ehk hüdroksüülrühmade ja vinüüllauraadi C=O-sidemete ehk karbonüülrühmade esinemist CL struktuuris. Mida madalam neeldumine (ühik a.u ehk neeldumise ühik (ingl k absorption unit)) on O-H lainepikkusel 3000-3500 cm^{-1} ja kõrgem C=O lainepikkusel 1700-1750 cm^{-1}, seda edukamaks saab lugeda toimunud reaktsiooni reaktiivide vahel. Samal põhjusel jälgitakse ka vinüüllauraadist saadud C-H-sidemete lainepikkusel toimunud neeldumist, sest kõrgem neeldumine viitab mainitud sideme suuremale võnkumisele ehk venimisele. Sümmeetriline venimine toimub ~2850 cm^{-1} ja ebasümmeetriline ~2920 cm^{-1} lainepikkusel. Suurem võnkumine tähendab tugevamaid sidemeid.

Ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] ja katalüsaatoriga [mTBN] valminud tsellulooslauraadi FTIR-spekter koos uuritavate sidemetega on näha joonisel 3.2. FTIR-analüüsi tulemuste põhjal võib järeldada, et sünteesitud tsellulooslauraadis on toimunud hüdroksüülrühmade esterdumine, mis on muutnud O-H-sidemete lainepikkusel neeldumise intensiivsuse madalamaks ja C=O-sidemete lainepikkusel kõrgemaks. Reaktiivset ekstrusiooni saab antud referentssegu puhul lugeda edukaks.



Joonis 3.2 FTIR-spekter tsellulooslauraadist ioonses vedelikus [mTBNH][OAc] ja katalüsaatoris [mTBN], kus ringidega on märgitud lainepikkused vastavalt uuritavale sidemele. Sinise ringiga on tähistatud O-H-sideme, lilla ringiga C-H-sideme ja rohelise ringiga C=O-sideme infrapunakiirguse neeldumine vastaval lainepikkusel.

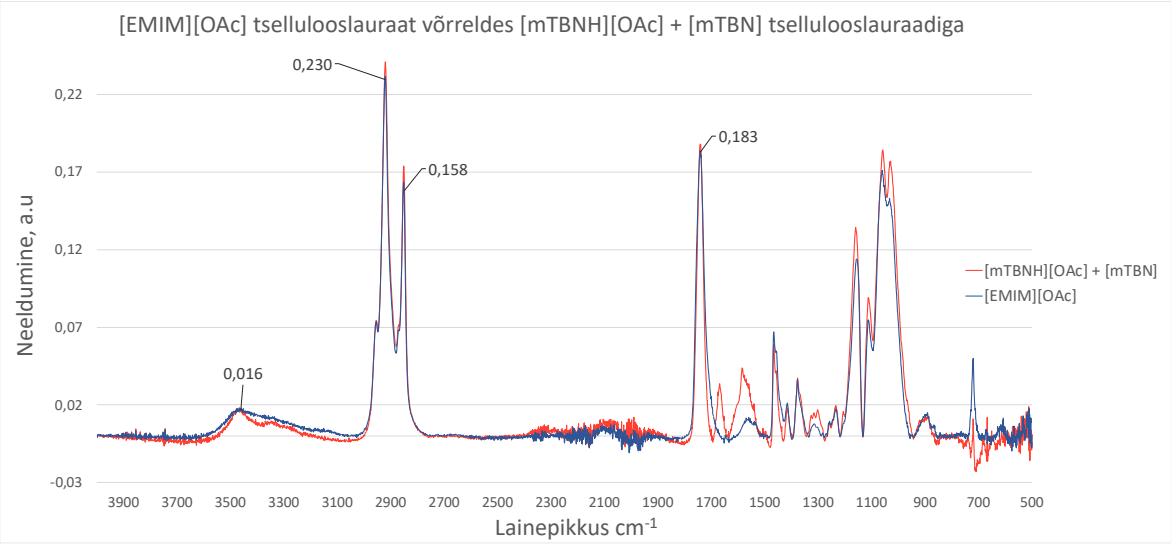
Joonisel 3.3 on kujutatud võrdlust [BMIM][OAc] CL ja [mTBNH][OAc] + [mTBN] CL spektrite vahel. Tulemustest on näha, et [BMIM][OAc]-l põhineva tsellulooslauraadi FTIR-spekter on sarnane referentsväärtusele. Lainepikkusel 1750 cm^{-1} on [BMIM][OAc] karbonüülrühmade neeldumise intensiivsus veidi madalam kui referentsväärtuse spektril, kuid C-H-sidemete võnkumine on ligilähedane referentsväärtusele. O-H-rühmade lainepikkusel toimub neeldumine mõlemal juhul sarnase intensiivsusega. Seega näitavad FTIR-analüüsi tulemused, et ioonne vedelik 1-butüül-3-metüülimidasoolium atsetaat võiks asendada biopolümeeride tehnoloogia laboris kasutatavat ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] ja katalüsaatori [mTBN] segu.



Joonis 3.3 [BMIM][OAc]-l baseeruva tsellulooslauraadi FTIR-spektri võrdlus [mTBNH][OAc]-l ja katalüsaatoril [mTBN] baseeruva tsellulooslauraadiga.

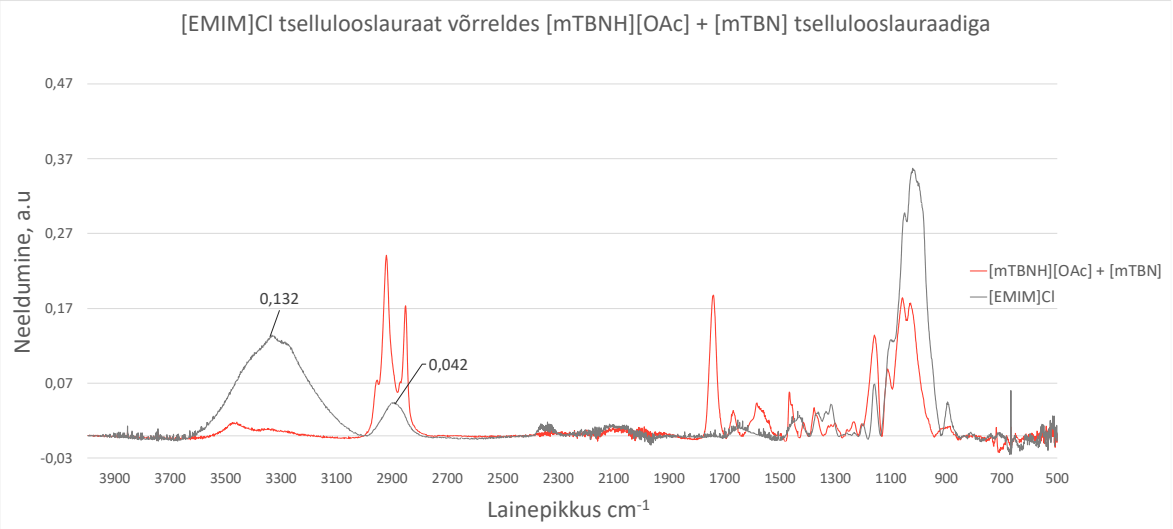
Joonisel 3.4 võrreldakse [EMIM][OAc]-is valminud tsellulooslauraadi ja [mTBNH][OAc] + [mTBN] keskkonnas valmistatud tsellulooslauraadi spektreid.

Antud juhul on FTIR-analüüsi tulemused ligilähedased. Nii karbonüül- kui ka hüdroksüülrühmade neeldumise intensiivsus on näidiste struktuuris sarnane. Samuti C-H-sidemete võnkumise intensiivsused ei erine üksteisest märgataval määral. Analüüsist järeldub, et [EMIM][OAc]-ga õnnestus saavutada sarnane reaktsioonikeskkond, mida võimaldab [mTBNH][OAc] + [mTBN] ning võiks olla üks asendus referentssegule biopolümeeride tehnoloogia laboris.



Joonis 3.4 [EMIM][OAc]-l baseeruva tsellulooslauraadi FTIR-spektri võrdlus [mTBNH][OAc]-l ja katalüsaatoril [mTBN] baseeruva tsellulooslauraadiga.

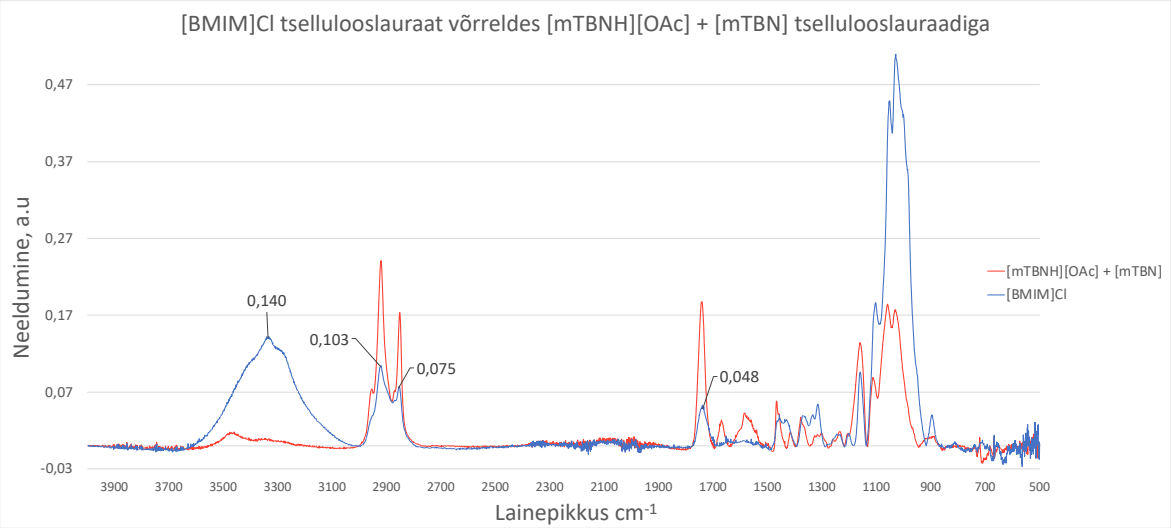
Kõige ebaedukamaks reaktsioonikeskkonna tekitajaks osutus ioonne vedelik 1-etüül-3-metüülimidasoolium kloriid ehk [EMIM]Cl. FTIR-spektrite võrdlus on esitatud joonisel 3.5. Lainepikkusel 1700-1750 cm^{-1} ei ole võimalik eristada ühtegi vinüüllauraadist saadud C=O-rühmasid, mis tähendab, et muutused tselluloosi struktuuris on ebamäärased. Seevastu on kõrge neeldumine toimunud O-H-rühmade lainepikkusel ehk säilinud on nende rühmade suur arvukus näidise struktuuris. See tähendab, et [EMIM]Cl ei lahustanud tselluloosi vajamineval määral ning REX-meetodil reaktsiooni ei toimunud.



Joonis 3.5 [EMIM]Cl-l baseeruva tsellulooslauraadi FTIR-spektri võrdlus [mTBNH][OAc]-l ja katalüsaatoril [mTBN] baseeruva tsellulooslauraadiga.

Sarnaselt [EMIM]Cl-ile ei õnnestunud [BMIM]Cl-il tselluloosi vajamineval määral lahustada. Võrdlus referentsväärtusega on esitatud joonisel 3.6. Karbonüülrühma lainepikkusel on toimunud madala intensiivsusega neeldumine, kuid võrreldes [BMIM]Cl põhise tsellulooslauraadi spektrit [mTBNH][OAc] ja katalüsaatori põhise spektriga, siis ei ole toimunud reaktsioon piisav, et asendada [mTBNH][OAc]-d edaspidises

laboratoorses töös. O-H-rühmade määr näidise struktuuris on kõrge ning C=O-rühmadega asendunud ei ole.



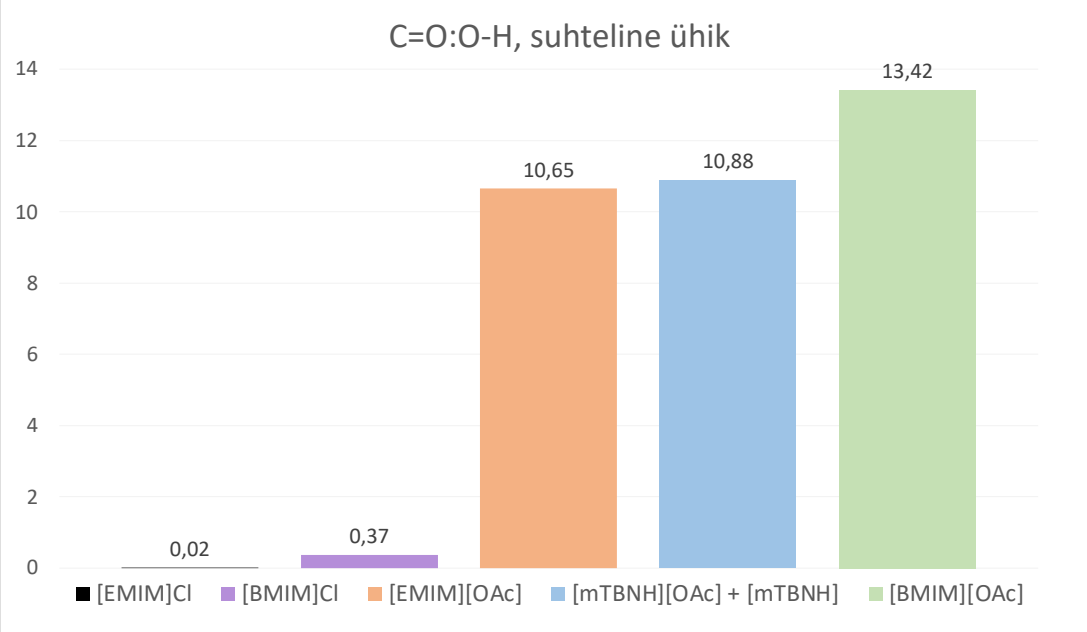
Joonis 3.6 [BMIM]Cl-l baseeruva tsellulooslauraadi FTIR-spektri võrdlus [mTBNH][OAc]-l ja katalüsaatoril [mTBN] baseeruva tsellulooslauraadiga.

3.2.1 FTIR-analüüsi tulemuste võrdlus

Selleks, et paremini mõista ioonse vedeliku võimekust lahustada tselluloosi ning luua reaktsioonikeskkond vinüüllauraadile reaktiivsel ekstrusioonil on vajalik võrrelda karbonüülrühmade ja hüdroksüülrühmade neeldumise intensiivust näidise struktuuris. Võrdluse läbiviimiseks leiti sidemetele vastavatel lainepikkustel neeldumise intensiivsuste vahekord. Näiteks [mTBNH][OAc] + [mTBN] puhul leiti vahekord järgmiselt:

C=O-rühma lainepikkusel ~1750 cm^{-1} neeldumise intensiivsus: 0,185 a.u
O-H-rühma lainepikkusel 3000-3500 cm^{-1} neeldumise intensiivsus: 0,017 a.u
C=O- ja O-H-rühmade esinemise vahekord: 0,185 a.u : 0,017 a.u = 10,88

Antud valemiga leiti iga tsellulooslauraadi C=O- ja O-H-rühmade vahekord. Tulemused on esitatud joonisel 3.7. Suuremast vahekorrast on võimalik järeldada, et vinüüllauraadi karbonüülrühmad on paremini asendanud tselluloosi hüdroksüülrühmasid. Tulemuste põhjal on võimalik järeldada, et kõige parem reaktsioon toimus ioonse vedeliku [BMIM][OAc] segus. Reaktsiooni [EMIM]Cl-i kasutades praktiliselt ei toimunud. Sobiliku tulemuse saavutas ka [EMIM][OAc], olles ligilähedane referentsväärtusele.



Joonis 3.7 Tselluloosilauraatide C=O- ja O-H-rühmade vahekord neeldumise intensiivsuse järgi.

FTIR-analüüsi tulemustele lähtudes saab reaktiivset ekstrusiooni pidada edukaks tselluloosi modifitseerimiseks kasutatavat protsessi. Ekstrudeerimisel kasutati iga ioonse vedeliku puhul samu tingimusi, mis tähendab, et tselluloosi modifitseerimise ebaõnnestumine on tingitud kasutatavast ioonsest vedelikust.

3.3 Lahustuvuse katse analüüs

Lahustuvuse katse tulemusi eristatakse neljal erineval viisil: mittelahustunud (-), pundunud (+), osaliselt lahustunud (++) või täielikult lahustunud (+++). Illustreerivalt on katse tulemused toodud joonisel 3.8.



(a) (b) (c) (d)

Joonis 3.8 Lahustuvuse katse tulemuste erisus: (a) mittelahustunud CL; (b) pundunud CL; (c) osaliselt lahustunud CL; (d) täielikult lahustunud CL (autori pilt)

DMSO, püridiin, DMF ja DMA on RESTA10 projekti raames kindlaks määratud standardsed lahustid – [mTBNH][OAc] ja katalüsaatori [mTBN] segul põhinev tselluloosilauraat lahustub uuringute kohaselt kõigis neljas lahustis. Lahustuvuse katse tulemused on toodud tabelis 3.1.

Tabel 3.1 Tselluloosilauraatide lahustuvuse katse tulemused: (+++) täielikult lahustunud; (++) osaliselt lahustunud; (+) pundunud; (-) mittelahustunud

CL / Lahusti	[mTBNH][OAc] + [mTBN]	[EMIM] Cl	[BMIM] Cl	[EMIM] [OAc]	[BMIM] [OAc]
DMA	+++	-	-	++	++
DMF	++	-	+	+	++
DMSO	++	+	+	-	-
Püridiin	+++	-	+	++	+++

Lahustuvuse katse tulemusel osutus kõige edukamaks lahustiks püridiin, kus täielikult lahustus kaks ja osaliselt üks uuritavatest tselluloosilauraatidest. Kuna [EMIM]Cl ja [BMIM]Cl keskkonnas valminud tselluloosilauraatide puhul saab FTIR-analüüsist lähtudes öelda, et tselluloosi modifitseerimist ei toimunud siis selle tulemusel antud

proovid ei lahustunud üheski lahustis. DMSO-l on omadus tselluloosi lahustada, mistõttu võis mõlemal ebaõnnestunud CL puhul näha vastavas lahustis proovi pundumist.

Katse tulemusel ei ole võimalik FTIR-analüüsi C=O- ja O-H-rühmade vahekorrale ja lahustuvusele lähtudes määrata toimunud asendusastet tselluloosi struktuuris. Seevastu annab kinnitust, et mida vähem on FTIR-analüüsil võimalik tuvastada O-H-rühmade ja mida rohkem C=O- rühmade neeldumist, seda paremini lahustuvad ka vastavad tsellulooslauraadid. Lahustumine vastavates lahustites on indikaatoriks reaktiivse ekstrusiooni edukusele.

Lahustuvuse katse tulemusel otsustati kile valmistada püridiinis, sest enamus edukalt reaktsiooni läbinud tsellulooslauraadid lahustusid selles lahustis. [EMIM]Cl ja [BMIM]Cl baseeruva tsellulooslauraadi kile proovitakse valmistada DMSO-s.

3.4 Kile valmistamine

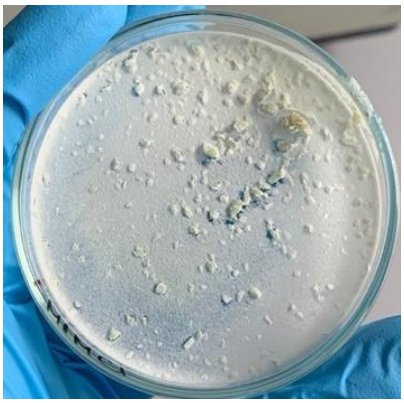
[mTBNH][OAc] + [mTBN], [EMIM][OAc] ja [BMIM][OAc] baseeruvatest tsellulooslauraatidest valmistati kile püridiinis. Valminud kiled on esitatud joonisel 3.9.



(a) (b) (c)

Joonis 3.9 Valminud tsellulooslauraadi kiled: (a) CL [mTBNH][OAc] + [mTBN] keskkonnas; (b) CL [EMIM][OAc] keskkonnas; (c) CL [BMIM][OAc] keskkonnas (autori pilt)

[EMIM]Cl ja [BMIM]Cl keskkonnas valminud tsellulooslauraatide puhul prooviti kile valmistada DMSO-s. Kuna vastavas lahustis näidised pundusid, siis selleks, et soodustada proovi lahustumist kuumutati magnetsegajal segu 60°C-ni ning hoiti seal 24 tundi. Sellegi poolest ei lahustunud graanulid vajamineval määral. Protsessi lõpuks jäi petri tassi õhuke, pulbrilaadne mass, mis vesivanni lisades struktuuri kaotas ning veega segunes (joonis 3.10).



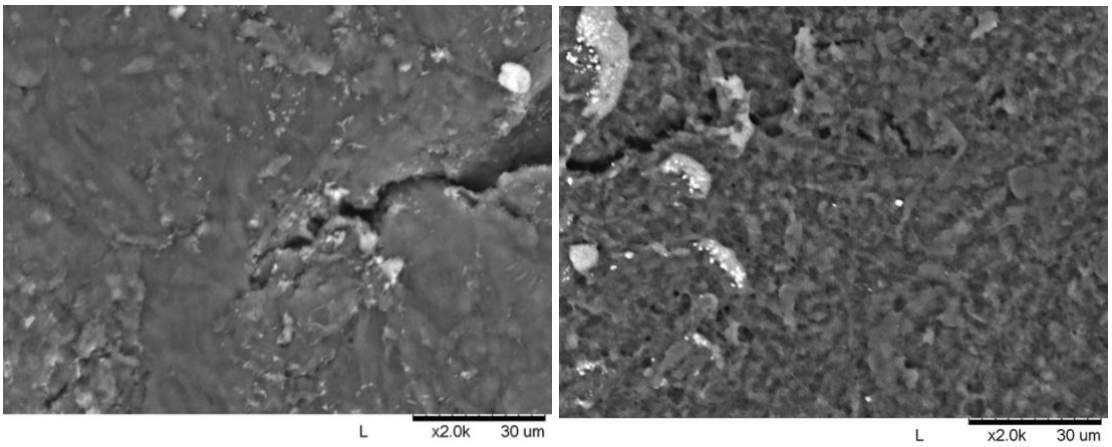
Joonis 3.10 Ebaõnnestunud kile valmistamise katse DMSO-s tsellulooslauraadist [EMIM]Cl keskkonnast (autori pilt)

3.5 SEM-analüüs

Skaneeriv elektronmikroskoobiga tehti pressitud näidistest ja valmistatud kilest kahe erineva suurendusega pilt: 500x ja 2000x suurendusega. SEM-analüüsi peamine eesmärk on analüüsida tsellulooslauraadi mikrostruktuuri. Analüüsi läbiviimiseks kasutatakse 2000x suurendusega mikroskoobi pilte. 500x suurendusega pildid on toodud lisas 1 (L1.1 – L1.5).

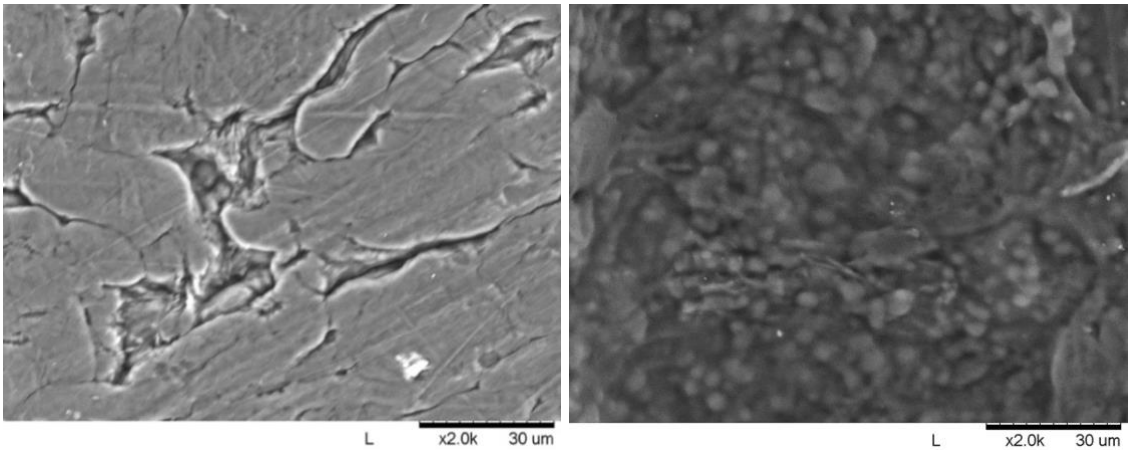
Joonisel 3.11 on esitatud ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] ja katalüsaatori [mTBN] keskkonnas valmistatud tsellulooslauraadi mikroskoobi pildid pressitud näidisest ja valmistatud kilest 2000x suurendusega. SEM-analüüs toimub elektronkiirguse voolu neeldumisel ning valged laigud eeldavad tsellulooslauraadi valmistamisel kasutatud komponentide kuhjumist. Piltide puhul on võimalik oletada, et valged laigud võivad olla ühte kohta akumuleerunud modifitseerimata kujul tselluloos või ioonse vedeliku ja kaaslahusti jäägid proovi struktuuris. Valmistatud kile puhul võivad valged laigud tähistada lahustumata jäänud tsellulooslauraadi jääke. Praod ja tühimikud pressitud näidiste piltidel ei määra tsellulooslauraadi omadusi, vaid on tõenäoliselt tingitud pressimise protsessist.

[mTBNH][OAc] + [mTBN] keskkonnas, [EMIM][OAc] (joonis 3.12) keskkonnas ja [BMIM][OAc] (joonis 3.13) keskkonnas on valminud tsellulooslauraadi proovid homogeensed ega sisalda modifitseeritud ja modifitseerimata tselluloosi faaside eraldumist. See näitab tselluloosi ühtlast esterdumist ehk tselluloosi molekulid on asendunud enam-vähem võrdselt. [mTBNH][OAC] + [mTBN] keskkonna CL puhul on nii pressitud näidises kui ka valminud kiles näha rohkem ebapuhtust, kui ei ole indikatsioon ebaõnnestunud reaktiivsest ekstrudeerimisest. Asendusaste on mainitud tsellulooslauraatide puhul läbivalt ühtlane. Analüüsist on võimalik järeldada, et reaktiivne ekstrusioon on tõhus meetod tsellulooslauraadi sünteesiks.



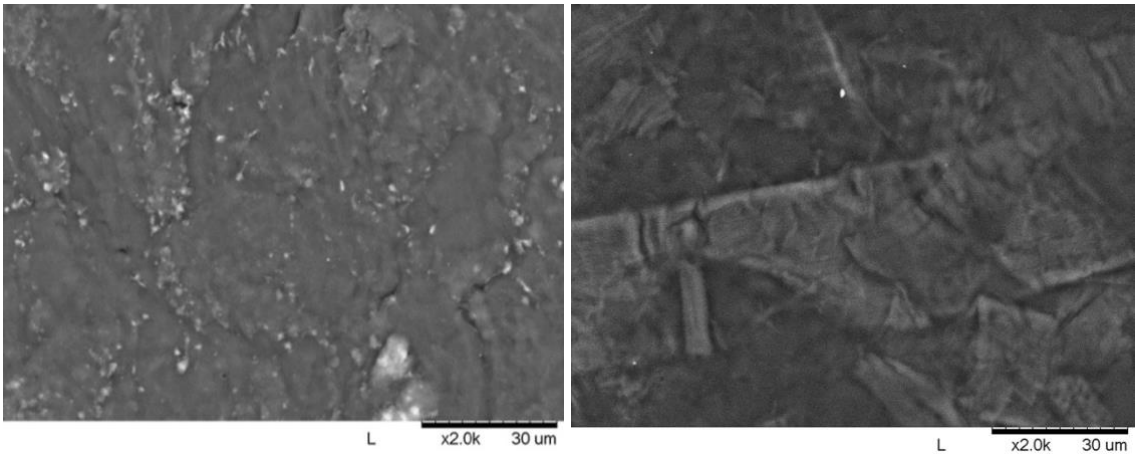
(a) (b)

Joonis 3.11 SEM-analüüsi pilt tsellulooslauraadist keskkonnas [mTBNH][OAc] + [mTBN] 2000x suurendusega: (a) pressitud näidis; (b) valmistatud kile.



(a) (b)

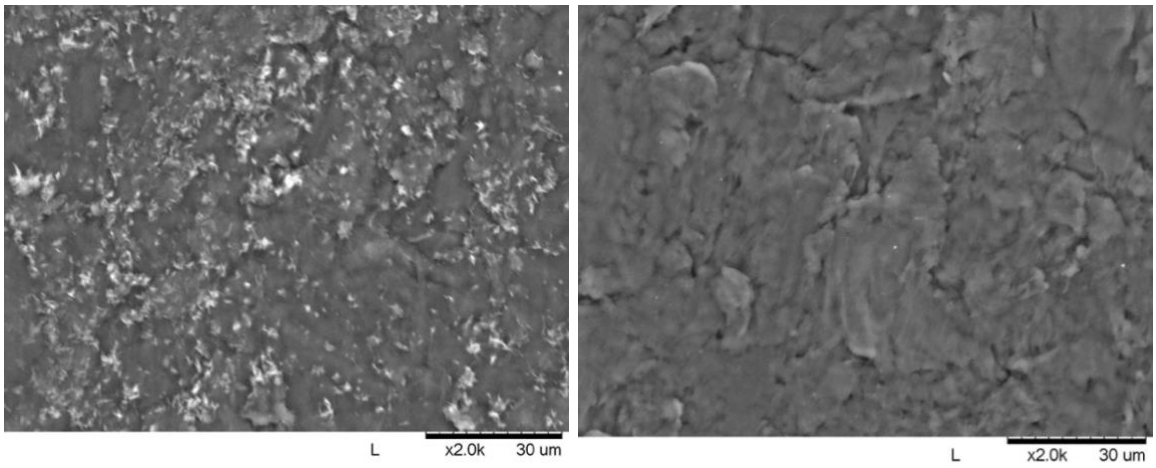
Joonis 3.12 SEM-analüüsi pilt 2000x suurendusega tsellulooslauraadist keskkonnas [EMIM][OAc]: (a) pressitud näidis; (b) valmistatud kile.



(a) (b)

Joonis 3.13 SEM-analüüsi pilt 2000x suurendusega tsellulooslauraadist keskkonnas [BMIM][OAc]: (a) pressitud näidis; (b) valmistatud kile.

[EMIM]Cl keskkonnas ja [BMIM]Cl keskkonnas sünteesitud tsellulooslauraatide pressitud proovide mikroskoopia pildid 2000x suurendusega on toodud joonisel 3.14. Antud ioonsete vedelike keskkondades sünteesitud CL-st kile valmistada ei õnnestunud. On oluline märkida, et tsellulooslauraatide filamentide pressimisel rõhu all 50°C juures ei toimunud graanulite vahel adhesiooni, mis tähendab, et toimunud modifitseerimine on olnud ebaühtlane. SEM-analüüsi pildid on tehtud üksikust graanulist ehk esterdumise ebaühtlus mikroskoopia piltidel ei kajastu. Joonisel 3.15 on toodud ioonsete vedelike [EMIM]Cl, [BMIM]Cl ja [EMIM][OAc] keskkonnas sünteesitud pressitud näidiste võrdlus. [EMIM][OAc] keskkonnas sünteesitud pressitud näidise puhul on näha tsellulooslauraadi filamendi osakeste kokku kleepumist.



(a) (b)

Joonis 3.14 SEM-analüüsi pilt 2000x suurendusega pressitud tsellulooslauraadi näidisest ioonse vedeliku (a) [EMIM]Cl ja (b) [BMIM]Cl keskkonnas.



(a) (b)

Joonis 3.15 Rõhu all 50°C juures pressitud tsellulooslauraadi filamendid: (a) [EMIM]Cl ja [BMIM]Cl keskkonnas ja (b) [EMIM][OAc] keskkonnas. (autori pilt)

KOKKUVÕTE

Lõputöö raames otsitakse ioonsele vedeliku 5-metüül-1,5,7-triasa-bitsüklo-[4.3.0]non-6-eenium atsetaat ehk [mTBNH][OAc] ja selle superaluse 5-metüül-1,5,7-triasa-bitsüklo-[4.3.9]non-6-een ehk [mTBN] segule sarnase efektiivsusega, kuid odavamat alternatiivi tselluloosi esterdamiseks reaktiivsel ekstrusioonil. Antud segu on Tallinna Tehnikaülikooli RESTA10 projekti raames peamine kasutatav reaktsioonikeskkond tselluloosi esterdamise protsessil ning kasutatava ioonse vedeliku ja superaluse kombineeritud turuhind on 2000 €/kg. Samas suudab segu tselluloosi modifitseerimiseks pakkuda efektiivset reageerimiskeskkonda vinüüllauraadile. Selleks, et parandada tselluloosilauraadi ehk biopõhise termoplasti tootmisvõimekust, püsib vajadus odavama alternatiivi järele.

Alternatiivina mainitud segule uuritakse seitset erinevat ioonset vedelikku, kus igale ühele tehti põhjalik majanduslik- ja toksikoloogiline analüüs. Turuväärtuse põhjal oleks kõik 7 ioonset vedelikku sobinud odavamaks alternatiiviks referentssegule, kuid reaktiivsel ekstrudeerimisel õnnestus tselluloosilauraati edukalt valmistada vaid neljas ioonse vedeliku keskkonnas. Koos referentssegus valmistatud tselluloosilauraadile uuriti järgmises neljas keskkonnas valmistatud tselluloosilauraatide omadusi: 1-butüül-3-metüülimidasoolium atsetaat ehk [BMIM][OAc], 1-etüül-3-metüülimidasoolium atsetaat ehk [EMIM][OAc], 1-butüül-3-metüülimidasoolium kloriid ehk [BMIM]Cl ja 1-etüül-3-metüülimidasoolium kloriid ehk [EMIM]Cl.

Tselluloosilauraatide omaduste uurimiseks kasutati Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopiat keemilise kompositsiooni analüüsimiseks, viidi läbi lahustuvuse katse, valmistati kile ning mikrostruktuuri analüüsimiseks skaneeriv elektronmikroskoopia.

Tulemustest selgus, et [EMIM]Cl ja [BMIM]Cl ei suuda pakkuda piisavalt soodsat keskkonda tselluloosile ja vinüüllauraadile, et reaktiivsel ekstrudeerimisel toimuv reaktsioon oleks piisav tselluloosilauraadi sünteesiks. Mõlemal juhul oli eeldatav modifitseerimisel toimunud asendusaste madalam [mTBNH][OAc] + [mTBN] segus sünteesitud tselluloosilauraadist ning ioonsed vedelikud ei ole piisavad, et antud segu asendada.

Ioonsed vedelikud [EMIM][OAc] ja [BMIM][OAc] suutsid mõlemad efektiivselt sünteesida referentssegule sarnase keemilise kompositsiooniga tselluloosilauraate. CL uurimisel selgus oluline fakt, et reaktiivne ekstrudeerimine on sobilik ja efektiivne meetod tselluloosilauraadi sünteesiks ning tselluloosi modifitseerimise ebaõnnestumine

on tingitud valitud ioonsest vedelikust. Mainitud ioonsete vedelike keskkondades õnnestus sünteesida ligilähedaste omadustega tsellulooslauraate ning lõputöö raames alternatiivi välja pakkumiseks lähtutakse töö jooksul tehtud majanduslikust analüüsist.

Ettevõte Proionic, mis tegeleb spetsiifiliselt imidasooliumi-põhiste ioonsete vedelike sünteesiga pakub mõlemat ioonset vedelikku [EMIM][OAc]-d ja [BMIM][OAc]-d enda tootevalikus. [EMIM][OAc]-i hind kilogrammi kohta on mainitud ettevõttes 380€ ja [BMIM][OAc]-i hind 500€ kilogrammi kohta. Sellest lähtudes pakutakse töö lõpuks ioonse vedeliku [mTBNH][OAc] ja katalüsaatori [mTBN] segule ioonset vedelikku [EMIM][OAc], mis on referentssegust pea 5 korda odavam ning saavutab sarnase reaktsioonikeskkonna.

Töö potentsiaalne jätk võiks lähtuda tsellulooslauraadi asendusastme suurendamisele ning biopõhise termoplasti tootmisvõimekuse parandamisele.

SUMMARY

Within the scope of the thesis the author is trying to find an ionic liquid with similar efficiency, but cheaper alternative for cellulose esterification through reactive extrusion to the ionic liquid 5-methyl-1,5,7-triaz-bicyclo-[4.3.0]non-6-enium acetate or [mTBNH][OAc] and its superbase 5-methyl-1,5,7- triaza-bicyclo-[4.3.9]non-6-ene or [mTBN] mixture. This mixture is the main reaction medium used in the cellulose esterification process within the RESTA10 project of Tallinn University of Technology, and the combined market price of the ionic liquid and superbase is 2000 €/kg. Although the mixture can provide an effective reaction medium for vinyl laurate for cellulose modification, to improve the production capacity of cellulose laurate, a bio-based thermoplastic, there remains a need for a cheaper alternative.

As an alternative to the mentioned mixture, seven different ionic liquids were studied, each of which was subjected to a thorough economic and toxicological analysis. Based on the market value, all 7 ionic liquids would have been suitable as a cheaper alternative to the reference mixture, but reactive extrusion succeeded in producing cellulose laurate in only four ionic liquid environments. Together with cellulose laurate prepared in the reference mixture, the properties of CL prepared in the following four environments were investigated: 1-butyl-3-methylimidazolium acetate or [BMIM][OAc], 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate or [EMIM][OAc], 1-butyl-3-methylimidazolium chloride or [BMIM]Cl and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride or [EMIM]Cl.

To study the properties of cellulose laurates, Fourier-transform infrared spectroscopy was used to analyse the chemical composition, a solubility test was performed, a film was prepared, and scanning electron microscopy was used to analyse the CL microstructure.

The results revealed that [EMIM]Cl and [BMIM]Cl cannot provide a sufficient environment for cellulose and vinyl laurate to effectively synthesise cellulose laurate. In both cases, the expected degree of substitution during the modification was lower than the cellulose laurate synthesized in the [mTBNH][OAc] + [mTBN] mixture, and the ionic liquids are not sufficient to replace the given mixture.

The ionic liquids [EMIM][OAc] and [BMIM][OAc] were both able to efficiently synthesize cellulose laurates with similar chemical composition to the reference mixture. An important fact revealed in mentioned CL research is that reactive extrusion is a suitable and effective method for the synthesis of cellulose laurate, and the failure of cellulose modification is due to the chosen ionic liquid. In the environments of the mentioned

ionic liquids, it was possible to synthesize cellulose laurates with similar properties as in the reference mixture, and to propose an alternative in the framework of the thesis, the economic analysis performed during the work is used for the conclusion.

Proionic, a company specializing in the synthesis of imidazolium-based ionic liquids, offers both ionic liquids [EMIM][OAc] and [BMIM][OAc] in its product range. The price of [EMIM][OAc] per kilogram is €380 in the mentioned company and the price of [BMIM][OAc] is €500 per kilogram. Based on this, the ionic liquid [EMIM][OAc] is proposed as an alternative to the mixture of ionic liquid [mTBNH][OAc] and catalyst [mTBN], being almost 5 times cheaper than the reference mixture and achieving a similar reaction environment.

The potential continuation of the work could be based on increasing the degree of substitution of cellulose laurate and improving the production capacity of bio-based thermoplastic.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

[1] „Plastic pollution is growing relentlessly as waste management and recycling fall short, says OECD," OECD, 22 02 2022. [Võrgumaterjal]. Available: https://www.oecd.org/newsroom/plastic-pollution-is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm. [Kasutatud 2022 09 29].

[2] „What are "Bio-plastics"?," Bio Plastics Europe, [Võrgumaterjal]. Available: https://bioplasticseurope.eu/about. [Kasutatud 29 09 2022].

[3] M. M. Abe, J. R. Martins, P. B. Sanvezzo, J. V. Macedo, M. C. Branciforti, P. Halley, V. R. Botaro ja M. Brienzo, „Advantages and Disadvantages of Bioplastics Production from Starch and Lignocellulosic Components," Polymers (Basel), 2021. https://doi.org/10.3390/polym13152484

[4] K. N. Onwukamike, S. Grelier, E. Grau, H. Cramail ja M. A. R. Meier, „Sustainable Transesterification of Cellulose with High Oleic Sunflower Oil in a DBU-CO2 Switchable Solvent," ACS Sustainacle Chem. Eng. , 2018. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01186

[5] R. Narayan, Encyclopedia of Biomedical Engineering, Chapel Hill: Elsevier, 2019.

[6] C. Olsson ja G. Westman, Cellulose fundamental aspects, London: IntechOpen, 2013.

[7] Y. Wang, X. Wang ja Y. Xie, „Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application," Springer, 2018. https://doi.org/10.1007/s10570-018-1830-3

[8] X. Wen, H. Wang, Y. Wei, X. Wang ja C. Liu, „Preparation and characterization of cellulose laurate ester by catalyzed transesterification," Elsevier, Guangzhou, 2017. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.074

[9] N. Mohd, S. F. S. Draman, M. S. N. Salleh ja N. B. Yusof, „Dissolution of Cellulose in Ionic Liquid : A Review," AIP Publishing, 2017. https://doi.org/10.1063/1.4975450

[10] R. Milotskyi, L.´. Szabo, T. Fujie, K. Sakata, N. Wada ja K. Takahashi, „Low waste process of rapid cellulose transesterification using ionic liquid/ DMSO mixed solvent: Towards more sustainable reaction systems," Elsevier, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa, 2021. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117560

[11] Madhu, „Difference Between Block and Graft Copolymer," Difference Between, 27 11 2018. [Võrgumaterjal]. Available: https://www.differencebetween.com/difference-between-block-and-graft-copolymer/. [Kasutatud 18 04 2023].

[12] M. Lambla, Reactive Extrusion. In: Covas, J.A., Agassant, J.F., Diogo, A.C., Vlachopoulos, J., Walters, K. (eds) Rheological Fundamentals of Polymer Processing., Starsbourg: Springer, Dordecht, 1995. https://doi.org/10.1007/978-94-015-8571-2

[13] P. Simonetti, R. Nazir, A. Gooneie, S. Lehner, M. Jovic, K. A.Salmeia, R. Hufenus, A. Rippl, J.-P. Kaiser, C. Hirsch, B. Rubi ja S. Gaan, „Michael addition in reactive extrusion: A facile sustainable route to developing phosphorus based flame retardant materials," Elsevier, 2019. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.1074

[14] J. F. Pereira, B. M. Marim ja S. Mali, „Chemical Modification of Cellulose Using a Green Route by Reactive Extrusion with Citric and Succinic Acids," 13 03 2022.

[Võrgumaterjal]. Available: https://www.mdpi.com/2673-4176/3/1/17/htm. [Kasutatud 24 09 2022]. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.084

[15] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang ja M. P. Staiger, „Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose," ASAP Publication, Christchurch, 2009. https://doi.org/10.1021/cr9001947

[16] Y. Zhang, H. Li, X. Li, M. E.Gibril ja M. Yu, „Chemical modification of cellulose by in situ reactive extrusion in ionic liquid," Elsevier, Shanghai, 2013. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.084

[17] J. Zhou, H. Sui, Z. Jia, Z. Yang, L. He ja X. Li, „Recovery and purification of ionic liquids from solutions: a review," *RSC Advances,* nr 57, p. https://doi.org/10.1039/C8RA06384B, 2018.

[18] M. Gericke, T. Liebert, O. A. E. Seoud ja T. Heinze, „Tailored Media for Homogeneous Cellulose Chemistry: Ionic Liquid/Co-Solvent Mixtures," WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011. ttps://doi.org/10.1002/mame.201000330

[19] C. Xu ja Z. Cheng, „Thermal Stability of Ionic Liquids: Current Status and Prospects for Future Development," MDPI, Shanghai , 2021. https://doi.org/10.3390/pr9020337

[20] J. Flieger ja M. Flieger, „Ionic Liquids Toxicity - Benefits and Threats," International Journal of Molecular Science, Basel, Switzerland, 2020. https://doi.org/10.3390/ijms21176267

[21] https://proionic.com/ionic-liquids/webshop.php, 26.04.2023.

[22] „Introduction to DMSO Physical Properties," Gaylord Chemical, [Võrgumaterjal]. Available: https://www.gaylordchemical.com/products/literature/physical-properties/. [Kasutatud 3 11 2022].

[23] „DMSO (Dimethyl Sulfoxide), Sterile #12611," Cell Signaling Technology, [Võrgumaterjal]. Available: https://www.cellsignal.at/products/buffers-dyes/dmso-dimethyl-sulfoxide-sterile/12611. [Kasutatud 3 11 2022].

[24] N. C. f. B. Information, „Vinyl laurate," 2022. [Võrgumaterjal]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vinyl-laurate. [Kasutatud 3 11 2022].

[25] P. Subhedar ja P. Gogate, „Use of Ultrasound for Pretreatment of Biomass and Subsequent Hydrolysis and Fermentation," Science Direct, Maharashtra, 2016. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00006-2

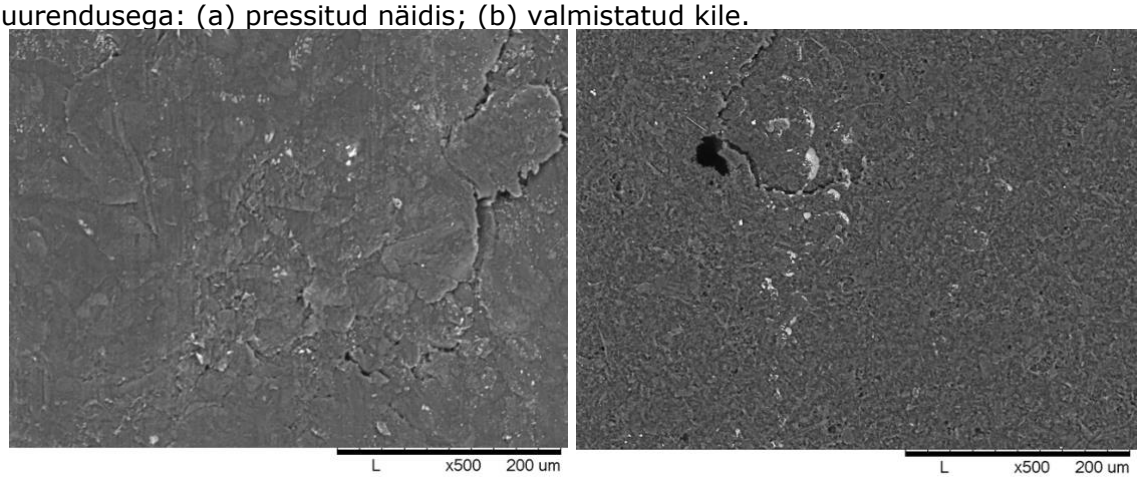
[26] „FTIR Analysis," RTI Laboratories, [Võrgumaterjal]. Available: https://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/#:~:text=What%20is%20FTIR%3F,samples%20and%20observe%20chemical%20properties.. [Kasutatud 01 05 2023].

[27] K. Parvez, Characterization Techniques of Two-Dimensional Nanomaterials, Elsevier, 2019. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815889-0.00002-7

[28] „Scanning Electron Microscopy (SEM) with EDX Analysis," Element, [Võrgumaterjal]. Available: https://www.element.com/materials-testing-services/scanning-electron-microscopy-sem. [Kasutatud 25 09 2022].

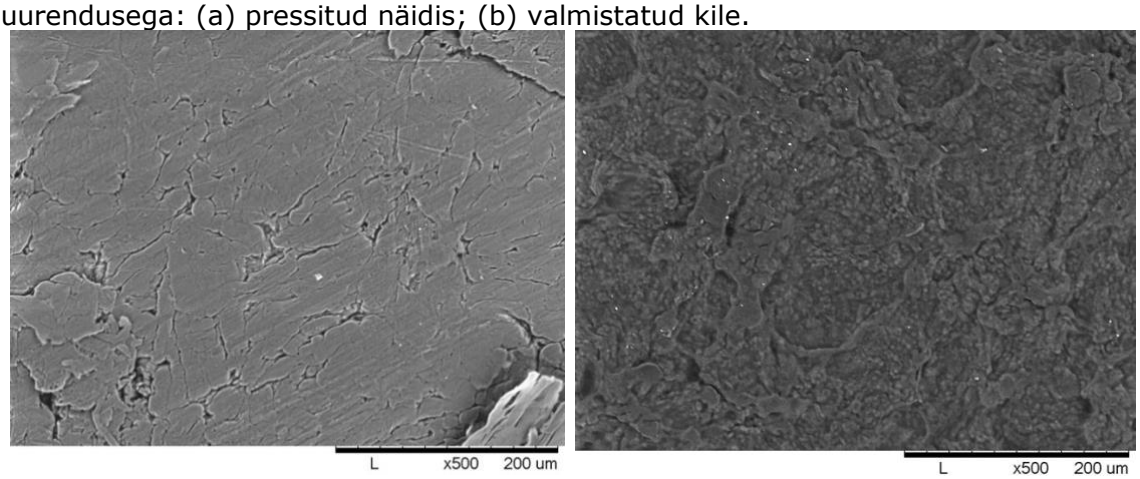
Lisa 1 SEM-analüüsi pildid 500x suurendusega

L1.1 SEM-analüüsi pilt tsellulooslauraadist keskkonnas [mTBNH][OAc] + [mTBN] 500x suurendusega: (a) pressitud näidis; (b) valmistatud kile.



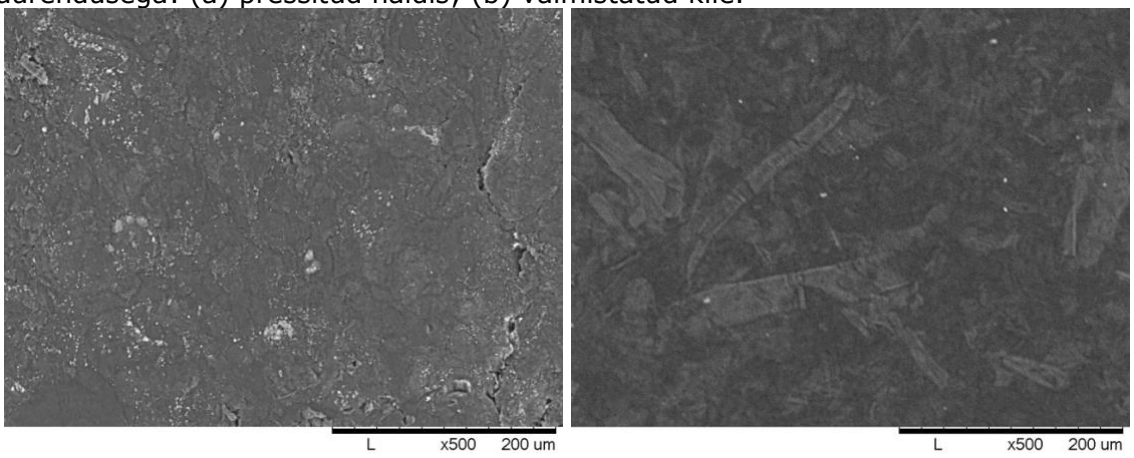
(a) (b)

L1.2 SEM-analüüsi pilt tsellulooslauraadist keskkonnas [EMIM][OAc] 500x suurendusega: (a) pressitud näidis; (b) valmistatud kile.



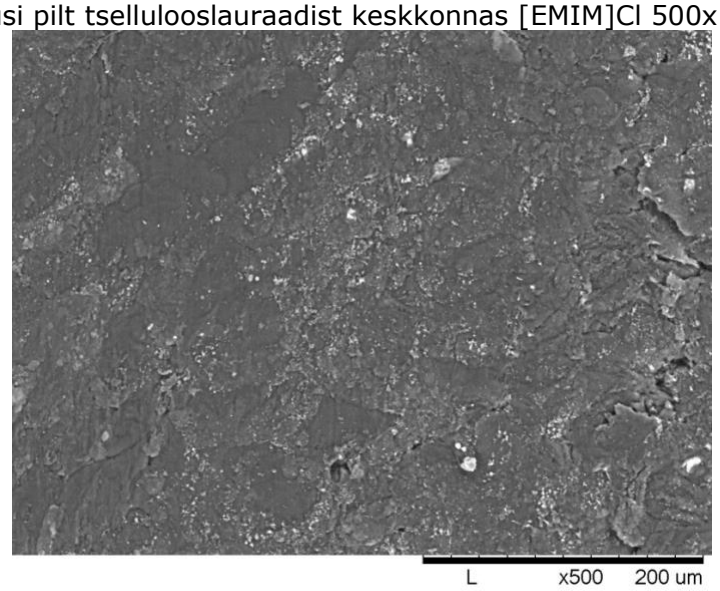
(a) (b)

L1.3 SEM-analüüsi pilt tsellulooslauraadist keskkonnas [BMIM][OAc] 500x suurendusega: (a) pressitud näidis; (b) valmistatud kile.



(a) (b)

L1.4 SEM-analüüsi pilt tsellulooslauraadist keskkonnas [EMIM]Cl 500x suurendusega.



L1.5 SEM-analüüsi pilt tsellulooslauraadist keskkonnas [BMIM]Cl 500x suurendusega.

