

**TAL
TECH**

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

**TSELLULOOSI MEHHAANOKEEMILINE
ÜMBERESTERDAMINE REAKTIIVSEL EKSTRUDEERIMISEL
CELLULOSE TRANSESTERIFICATION BY REACTIVE
EXTRUSION**

BAKALAUREUSETÖÖ

Esitamise kuupäev:

Üliõpilane: Mart Maide

193500EANB

Juhendaja: Vanemteadur Viktoria Gudkova

Tallinn University of Technology

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 2022.

Autor: Mart Maide

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“02” juuni 2022.

Juhendaja: Viktoria Gudkova

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....” juuni 2022.

Kaitsmiskomisjoni esimees Tiia Plamus

/ nimi ja allkiri

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Mart Maide

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Tselluloosi mehhanokeemiline ümberesterdamine reaktiivsel ekstrudeerimisel“,

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

TÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Mart Maide, 193500EANB

Õppekava, peeriala: EANB, materjalitehnoloogia

Juhendaja(d): Viktoria Gudkova, Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labori vanemteadur, tel 6202906

Töö teema:

(eesti keeles) Tselluloosi mehhanokeemiline ümberesterdamine reaktiivsel ekstrudeerimisel

(inglise keeles) Cellulose transesterification by reactive extrusion

Töö põhieesmärg:

1. Erinevate parameetrite mõju uurimine tselluloosi ümberesterdamisele kompaundersis

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Teoreetilise materjaliga tutvumine	04.10.2021
2.	Reaktsioonaja optimeerimine ja tulemuste analüüs	01.11.2021
3.	Temperatuuri optimeerimine ja tulemuste analüüs	06.12.2022
4.	Tigude pöörlemiskiiruse optimeerimine ja tulemuste analüüs	07.02.2022
5.	Reaktsioonisegu koostise optimeerimine ja tulemuste analüüs	07.03.2022
6.	Lõputöö kirjutamine	20.05.2022

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: 2. juuni 2022.a

Üliõpilane: Mart Maide "02" juuni 2022 a
/allkiri/

Juhendaja: Viktoria Gudkova "02" juuni 2022 a
/allkiri/

Programmijuht: Tiia Plamus "....." juuni 2022 a
/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	7
1.....	SISSEJUHATUS
.....	8
2.TEOREETILINE	TAUST
.....	9
2.1 Bioplastide olulisus	9
2.2 Tselluloosi omadused	9
2.3 Tselluloosi derivaatide tootmine	10
2.3.1 Ümberesterdamine	10
2.4 Ioonvedelikud	11
2.5 Estrid.....	12
2.5.1 Vinüüllauraat	12
3.....	MEETODIKA
.....	13
3.1 Materjalid.....	13
3.1.1 Tsellulooslauraadi valmistamine kompaundersis	13
3.1.2 Tsellulooslauraatide pesemine.....	16
3.2 Analüüsimeetodid	17
3.2.1 Lahustuvskatse	17
3.2.2 FTIR	17
3.2.3 TMR.....	18
3.2.4 Reoloogiline uuring	19
3.2.5 Kilede ettevalmistamine	19
3.2.6 SEM.....	19

3.2.7	Tiitrimine	19
4.TULEMUSED	JA	ANALÜÜS
.....	21
4.1	Näidiste pesemine	22
4.2	SEM analüüsitulemused.....	23
4.3	Reaktsiooniaeg.....	25
4.4	Temperatuur.....	27
4.5	Reaktsioonisegu koostis	29
4.6	Tigude pöörlemiskiirus	31
4.6	Lahustuvuskatse	32
4.7	Reoloogia	33
KOKKUVÕTE	34
SUMMARY	35
KASUTATUD ALLIKAD.....	37
LISAD	40
Lisa 1	Näidiste FTIR spektrid CL omaste tippude esinemised ja intensiivsused	41

EESSÕNA

Biopolümeerid on traditsioonilistest toorainetest toodetud polümeeridele paljulubav alternatiiv. Üheks tooraineks, mis on taastuv, laialt levinud ning ei konkureeri toiduahelas olevate materjalidega – on tselluloos. Tselluloosi mehhanokeemiline töötlemine on võimalik meetod luua derivaate, mis võiksid asendada fossiilset päritolu polümeere. Tselluloosi derivaatide loomise juures on üheks suurimaks murekohaks – neid toota tööstuslikus mahus. Antud töös on proovitud anda panus selle saavutamiseks.

Käesolev töö on autori materjalitehnoloogia bakalaureusekava haripunkt ning lõppjärelus. Töö sai algatatud Tallinna Tehnikaülikooli Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labori vanemteaduri Viktoria Gudkova eestvedamisel. Antud töö valmis samuti selles teaduslaboris.

Erilist tänu soovin avaldada oma juhendajale Viktoria Gudkovale. Veel tänan kõiki, kes aitasid mind töö valmimise juures – vanemteadurit Ivo Heinmaad tahkefaasi TMR uuringute eest, teadur Illia Krasnou'd realoogiliste mõõtmiste eest, vanemteadurit Valdek Miklit SEM-i eest ning doktoranti Nutan Bharat Savale't, aitas läbi viia tiitrimist ja teiste jooksvate küsimustega.

Võtmesõnad: tselluloos, ioonvedelik, reaktiivne ekstrudeerimine, ümberesterdamine, bakalaureusetöö

1. SISSEJUHATUS

Keskkonnasäästlikumate lahenduste ja toorainete otsimine on põhjuseks, mis on kannustanud bioplastide loomist ja arenamist. Kogu bioplaste puudutav valdkond on viimasel ajal kasvanud nii arenduse, tehnoloogia, toodete, tootjate ja tarbijate vaates. (ERR, 2022) Ühe toorainena, mis on taastuv, laialt levinud ning ei konkureeri toiduahelas olevate materjalidega – on tselluloos.

Tselluloosil on head termilised ja mehanilised omadused. Aastas tekib looduses kuni 120 miljardit tonni uut tselluloosi (8 miljardid tonni on plaste kokku tootetud)(ERR, 2022). Laialdasest esinemisest looduses hoolimata on tselluloosi üheks probleemiks, selle materjali lahustumatus traditsioonilistes lahustites, nagu vesi ja paljud orgaanilised lahustid. See muudab tselluloosi modifitseerimise ja uute derivaatide loomise raskeks. (Klemm et al., 2005)

Tselluloosi derivaadid on ühendid, mis saadakse erinevate keemiliste reaktsioonide abil, mille käigus asendatakse tselluloosi hüdroksüülrühmad (-OH) mõne teise funktsionaalrühmaga (Granström, s.a.). Derivaatide tootmisviise on erinevaid – nagu esterdamine, eeterdamine, oksüdeerimine ja teised meetodid (Habibi, 2014). Antud töö raames vaadeldakse tselluloosi ümberesterdamise reaktsiooni.

Tihti kasutatakse looduliku päritolu ja biolagunevate materjalide loomiseks reaktiivset ekstrudeerimist ehk edaspidi kompaundimist. Seda on võimalik teostada nõnda, et selles protsessis oleks materjali voog ühtlane ja katkematu. (Milotskyi et al., 2021) Sellise aparatuuri kasutamine annab võimaluse materjali tööstuslikus mahus toota. Antud töös kasutati reaktsiooni meediumiks kaheteolist ekstruderit, edaspidi kompaunderit. Selle seadme abil uuritakse väikemas mahus tselluloosi käitumist mehhanokeemilises reaktsioonis.

Lõputöö eesmärgiks on uurida, millised on kõige tõhusamad parameetrid (reaktsiooniaeg, temperatuur, tiguude pöörlemiskiirus ning kaaslahusti ja lahusti vahekord reaktsioonisegus) tselluloosi ümberesterdamiseks kompaunderis. Töö algab teoreetilise tausta ülevaatega, millele järgneb meetodika ja katse tulemused ja nende analüüs.

2. TEOREETILINE TAUST

2.1 Bioplastide olulisus

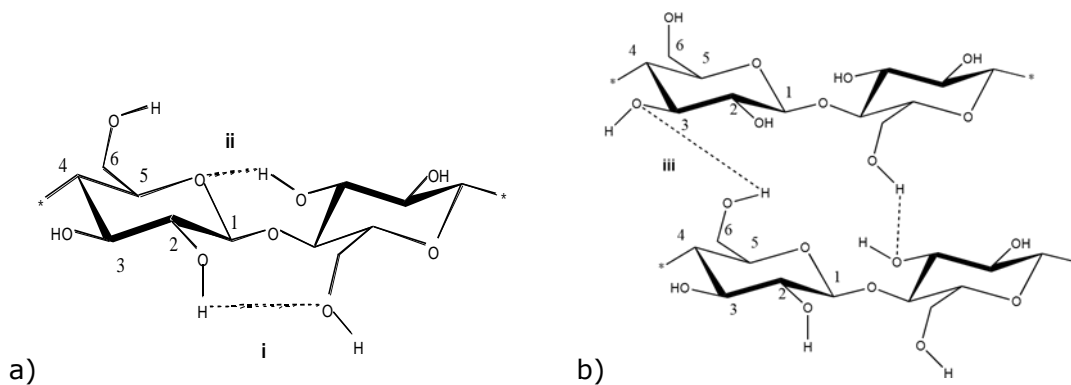
Polümeermaterjalidel on väga oluline koht tänapäeva tööstuses, kuid enamuse neid toodetakse taastumatutest ressurssidest (naftast toodetud plastmaterjalid) (Delidovich et al., 2016). On küll olemas ka tööstuslikud biopolümeerid, mille toorainet saab ammutada jätkusuutlikult, kuid need moodustavad vaid 2% kogutoodangust (Aeschelmann & Carus, 2015). Tselluloos on toorainena plastiku tootmises paljulubav, sest see on enamlevinud looduslikku päritolu polümeer ning selle tootmine on aastas miljarditesse tonnidesse ulatuv (Delidovich et al., 2016).

2.2 Tselluloosi omadused

Tselluloos on kõige levinum biopolümeer (Klemm et al., 2005) ja selle kasutamine bioplasti toormena ei häiri muu biomassi kasutamist toiduna (Popp et al., 2014).

Lineaarselt paiknevad tselluloosi monomeerid, nimetatakse ka anhüdroglükoosi ühikuteks (inglise keeles anhydroglucose unit e. AGU), on kristallilised polüsahhariidid (Heinze et al., 2018). AGU-l on kolm hüdroksüülrühma (OH-rühm) (Wen et al., 2017), mis on seotud AGU 2. ja 3. sekundaarse ja 6. primaarse süsiniku aatomiga (Heinze et al., 2018) ning loovad omavahel vesiniksidemeid kogu makromolekuli ulatuses (Mohd et al., 2017).

Tselluloosil on head termilised ja mehaanilised omadused ning see on looduses lagunev ja taastuv ressurss. Laialdasest esinemisest looduses hoolimata on tselluloosi üheks pahupooleks, selle materjali lahustumatus traditsioonilistes lahustites, nagu vesi ja paljudes orgaanilistes lahustites. Materjali vastupanu lahustuvusele tuleneb peamiselt AGU-d vahelistest vesiniksidemetest. Need vesiniksidemed võivad esineda samas ahelas olevate AGU-d vahel või erinevates ahelates olevate AGU-d vahel (Joonis 2.1). (Klemm et al., 2005)



Joonis 2.1 AGU-s esinevad vesiniksidemed: a) ahela sisesed vesiniksidemed b) ahelate vahelised vesiniksidemed. (Granström, s.a.)

2.3 Tselluloosi derivaatide tootmine

Vees lahustumatus, biolagunevus, head mehaanilised omadused jms. teevad tselluloosist väärtusliku materjali, kuid see ei võrreldav plastide mitmekülgsete omadustega. Tselluloosist derivaatide loomise abil on võimalik saada materjale, millel on termoplastsed omadused nagu polüpiimhape (PLA). (Wang et al., 2018)(Edgar, 2004)

Tselluloosi derivaadid on ühendid, mis saadakse erinevate keemiliste reaktsioonide abil, mille käigus asendatakse tselluloosi hüdroksüülrühmad (-OH) mõne teise funktsionaalrühmaga (Granström, s.a.). Derivaatide tootmisviise on erinevaid – nagu esterdamine, eeterdamine, oksüdeerimine ja teise meetodid (Habibi, 2014).

Antud töö raames vaadeldakse tselluloosi ümberesterdamise reaktsiooni kompaundersis.

2.3.1 Ümberesterdamine

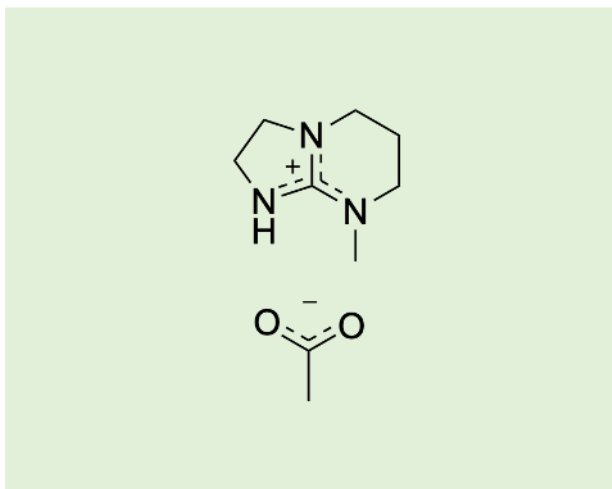
Tselluloosi ümberesterdamise käigus omandab materjal termoplastsed omadused, mis on tingitud monomeeride vaheliste vesiniksidemete lõhkumisest ning OH-rühmade asendamisest atsetüülrühmadega. Sellise reaktsiooni läbiviimiseks on võimalik valik, viia see läbi kompaundersis. (Milotskyi et al., 2021)

Vesiniksidemed tuleb lõhkuda, et hüdroksüülrühmad saaksid osaleda ümberesterdamise protsessis (Wang et al., 2018). Antud töös kasutatakse ümberesterdamiseks vinüüllauraati

(VL)(C₁₄H₂₆O₂). Lisaks kasutatakse reaktsiooni läbiviimiseks ioonvedeliku (IL) ja kaaslahustit dimetüülsulfoksiidi (DMSO).

2.4 Ioonvedelikud

Ioonvedelikud on tavaliselt madala sulamistemperatuuriga soolad (reeglina sulamistemperatuur alla 100 °C), mis koosnevad täielikult katioonidest ja anioonidest (Liebert, 2010). Ioonvedelikke (nimetatakse ka "super alusteks") on kasutatud tselluloosi töötlemisel juba üle 10 aasta (*Ionic Liquids and Superbases on Offer from Liutotin.Com, s.a.*). Ümberestendamise puhul kasutatakse ioonvedeliku (IL), kuna sellel on madal aururõhk ning see on pärast taaskasutatav (Liebert, 2010). Protsessis toimib see nii lahustina, kui ka katalüsaatorina (Milotskyi et al., 2021), mida on võimalik kasutada tselluloosi modifitseerimiseks (Wang et al., 2018), kuid selleks peab olema IL reaktsioonisegus tselluloosiga võrreldes kõrgema kontsentratsiooniga (Mohd et al., 2017). Lisaks ioonvedelikele kasutatakse kaaslahusteid, mis protsessi toimumisele kaasa aitavad (Wang et al., 2018). Antud töös on kasutatavaks IL-ks 5-metüül-1,5,7-triaso-bitsüklo[4.3.0]non-6-eeniumatsetaat (inglise keeles *5-methyl-1,5,7-triaza-bicyclo-[4,3,0]non-6-enium acetate*)([mTBNH][OAc], C₉H₁₇N₃O₂)(Joonis 2.2).



Joonis 2.2. [mTBNH][OAc]. (*Ionic Liquids and Superbases on Offer from Liutotin.Com, s.a.*)

2.5 Estrid

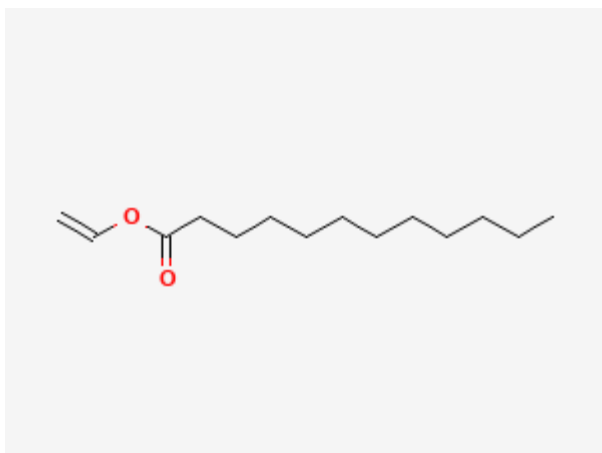
Derivaate luues on asendusastme kõrval tähtis veel tselluloosi külge ühendatud atsetüül ühendi pikkus, sest see määrab saadud materjali omadused. Pikad ahelad tõstavad modifitseeritud materjali termoplasteide omadusi, keemilist stabiilsust hapete ja aluste vastu, suurendab koormustaluvust ning vähendab sisepingeid materjali katkedes. (Duchatel-Crépy et al., 2020)

On leitud, et estriahela pikkus mõjutab ka maksimaalset asendusastet. 2020. aastal Willberg-Keyriläineni tehtud töös leiti, et kui ahelapikkus suurenes 6-It süsiniku aatomilt 18-le, vähenes asendusaste järsult 1,3-lt 0,8-le. (Willberg-Keyriläinen, 2020)

2.5.1 Vinüüllauraat

Lauraat on küllastunud sirge ahelaga pikk rasvhape ja anioon, mis on saadud lauriinhappest ja mille süsinikuahela pikkus on 12. (Laurate, 2022) Vinüüllauraati on kujutatud joonisel 2.3.

Töös „*Preparation and characterization of cellulose laurate ester by catalyzed transesterification*” oli ümberesterdamise reaktsioonis kasutatud ka vinüüllauraati ning selles kirjeldati, et VL on ümberesterdamiseks ohutum võrreldes lauraatkloriidi või lauraathappegaga ja potentsiaali tsellulooslauraati kasutada „rohelise” pakkekilena. (Wen et al., 2017)



Joonis 2.3. Vinüüllauraat. (PubChem, s.a.)

3. MEETODIKA

3.1 Materjalid

Kõik reaktsioonis kasutatavad ained on kaubanduslikult kättesaadavad ning neid saab kasutada nende olekut muutmata.

- Ioonvedelikuks (IL) on 5-metüül-1,5,7-triaso-bitsüklo[4.3.0]non-6-eeniumatsetaat ([mTBNH][OAc], C₉H₁₇N₃O₂)(Lioutin Group OY, ≥ 98,0%).
- Kaaslahustina on kasutuses dimetüülsulfoksiid (DMSO)(C₂H₆OS, CAS 67-68-5)(Fisher Chemical, 99,9%).
- Ümberesterdamiseks on vinüüllauraat (VL)(C₁₄H₂₆O₆, CAS 2146-71-6)(Wacker Chemie AG, ≥ 98,0%).
- Mikrokristalliinne α-tselluloos (MCC, CAS nr 9004-34-6)(Carl Roth, tihedus 1.5g/cm³), mida kuivatatakse vaakumahjus 105°C juures 24 tunni jooksul, et eemaldada tselluloosist üleliigne niiskus.

3.1.1 Tsellulooslauraadi valmistamine kompaunders

Projekti eesmärk on uurida erinevate kompaundersi parameetrite mõju tselluloosi ümberesterdamise reaktsioonile. Muutuvad parameetrid on: aeg 5 või 10 minutit; temperatuur 100°C, 120°C või 130°C; tigde pöörlemiskiirus 30, 60, 120 või 130 pöoret/minutis (pmin⁻¹). Samadel tingimustel kompaunditakse kolme erinevat segu, kus ühes on tselluloosi lahustiks ainult ioonvedelik ja teistes on sellele veel lisaks erinevas koguses DMSO-d. Näidiste parameetrid ja nimed on toodud tabelis 3.1.

Tabel 3.1: Kompaundimise parameetrid, DMSO/IL vahekord ja näidise nimi.

Näidise number	DMSO/IL	Temperatuur (°C)	Aeg (min)	Tigude pöörlemiskiirus (pöoret minutis) (pmin ⁻¹)	Näidise nimi
1	0/1	120	10	60	CL10_120_60_01

2	1/1	120	10	60	CL10_120_60_11
3	0/1	120	5	60	CL5_120_60_01
4	1/1	120	5	60	CL5_120_60_11
5	0/1	100	10	60	CL10_100_60_01
6	1/1	100	10	60	CL10_100_60_11
7	0/1	120	10	120	CL10_120_120_01
8	1/1	120	10	120	CL10_120_120_11
9	2/1	120	10	60	CL10_120_60_21
10	2/1	120	10	120	CL10_120_120_21
11	1/1	130	10	60	CL10_130_60_11
12	2/1	120	10	180	CL10_120_180_21
13	2/1	130	10	60	CL10_130_60_21
14	2/1	130	10	120	CL10_130_120_21
15	2/1	130	10	180	CL10_130_180_21
16	2/1	120	10	30	CL10_120_30_21

Reaktsioonisegu mass on 10 g ning tselluloosi ja vinüüllauraadi massid on konstantsed (vastavalt 1,96 g ja 4,12 g). Täpsemalt on tabelis 3.2.

Tabel 3.2: Reaktsioonisegude koostis ja ainete massid.

aine	kaal (g)
tselluloos	1,96
DMSO+IL	3,92; mille koostis on vastavalt 0/1; 1/1 või 2/1 (kaalude suhted) (DMSO/IL)
vinüüllauraat	4,12
kokku	10

Näidiste nimetamiseks on kindel süsteem. Nõnda, et see oleks lühike, aga samas hõlmaks kõiki muutuvaid faktoreid. CL_x_y_z_ab, kus CL tähistab tsellulooslauraati; x kompaundimise aega; y temperatuuri; z tigu pöörlemiskiirust; ab kaalu suhet DMSO (a) ja ionvedeliku (b) vahel. (Näiteks näidise, mida kompaunditi 10 minutit 120 kraadi juures

ja tigude pöörlemiskiirus 60 pmin^{-1} ning segus oli ionvedelik DMSO-ta, nimetatakse CL10_120_60_01).

Reaktsioonisegu ettevalmistamine

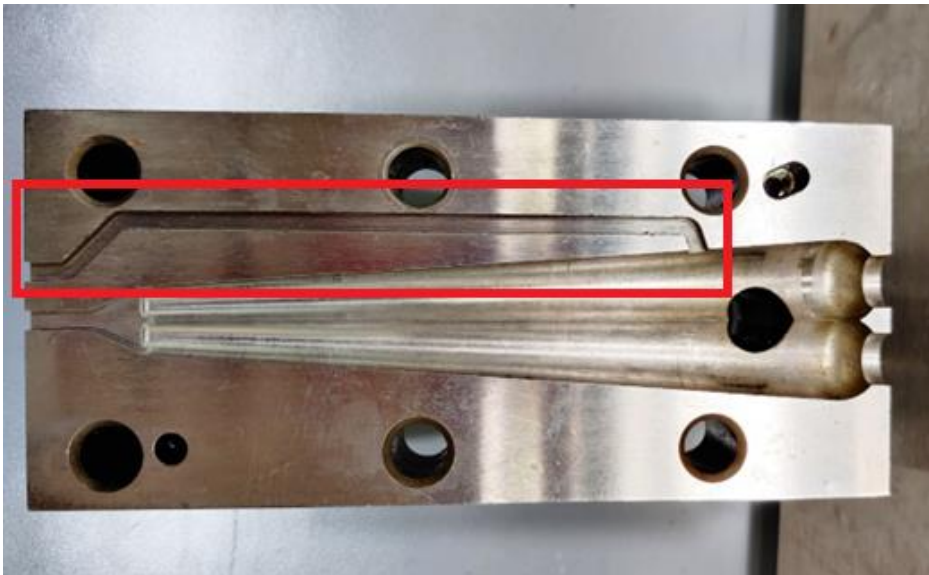
Reaktsioonisegu segatakse kokku kindakapis inertgaasi keskkonnas, milleks on lämmastik (N_2) ja kus on hapniku (O_2) sisaldus alla ühe protsendi. Algul segatakse eraldi kaaluklaasides kokku VL IL-ga või DMSO-ga ja tselluloos IL-ga (vastavalt tabelis 3.2 toodud kompositsioonidele) ning neil segudel lastakse seista tund aega. Peale seda segatakse need kokku vahetult enne kompaundimist mehaaniliselt metalpahtellabidaga.

Kompaundimine

Kompauder (joonis 3.1) pannakse soojenema enne lõpliku segu kokku segamist, et saaks alustada kohe näidise kompaundimist. Teod pannakse pöörlema 60 pööret minutis ja lisatakse reaktsioonisegu nii kiiresti kui võimalik (näidise sisse laadimine võtab keskmiselt 2 kuni 3 minuti jooksul). Hetkest, kui kogu reaktsioonisegu on masinas, alustatakse aja võtmist. Peale aja lõppemist avatakse suulis ja kogutakse näidis. Kogumise ajal võib tõsta pöörlemiskiirust, et toiming oleks kiirem. Näidis kaalutakse.



Joonis 3.1. Kasutatav kompauder Haake MiniCTW.



Joonis 3.2 Kompaunderi ülemine osa, punases kastis on tagasi voolukanal.

3.1.2 Tsellulooslauraatide pesemine

Näidis pestakse 200 ml etanoolis toatemperatuuril, et eemalda lahusti ja reageerimata jäänud vinüüllauraat. Segu pestakse 1 h magnetsegajal. Peale seda eemadatakse näidis. Seejärel kuivatatakse näidis vaakumahjus 70°C juures 24 tunni jooksul. Kuiv näidis kaalutakse.

Kuiv näidis purustatakse (veskiga IKA A11 basic Analytical mill) ja pestakse täiendavalt veel etanoolis 1 h magnetsegajal ning seda korratakse 3 korda või kuniks pesuveelik on värvitu ja läbipaistev. Seejärel filtreeritakse näidis nutšfiltri abil ja kuivatatakse vaakumahjus 70°C juures 24 tunni jooksul. Kuiv ja purustatud näidis kaalutakse. Sellest arvutatakse protsessi saagikus ($Y_1(\%)$, vt. valem 1).

$$Y_1 (\%) = \frac{M_L}{M_A} \times 100 \quad (\text{Valem 1})$$

Kus M_L (alatihis „L“ on lõplik) on näidise lõplik mass ja M_A (alatihis „A“ on algne) on tselluloosi ja vinüüllauraadi algne mass.

Teine võimalus saagikuse ($Y_2(\%)$) määramiseks on valem 2. Nii saagikust arvutades ei mõjuta tulemust kompaunderise jäänud materjali mass.

$$Y_2 (\%) = \frac{M_L}{M_{PK}} \times 100 \quad (\text{Valem 2})$$

Kus M_L (alatahis „L“ on lõplik) on näidise lõplik mass ja M_{PK} (alatahis „PK“ on peale kompaundierit) on näidise mass peale kompaundierit.





3.2 Analüüsimeetodid

3.2.1 Lahustuvuskatse

Lahustuvuskatse iseloomustab näidiste lahustuvust erinevates lahustites ning tulemused näitavad, millistest näidistest on võimalik kilesid valmistada ja millist lahustit, selleks protsessiks kasutada.

Lahustuvuskatse korral 0,02 g näidise lahustatakse 10 ml DMSO-s ($10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) 24 h jooksul magnetsegajaga. Tulemuste hindamiseks on vahemikud tabelis 3.3. Katse viiakse läbi neljas erinevas orgaanilises lahustis - DMSO asemel veel tetrahüdrofuraanis (THF), kloroformis (CHCl_3) ning hiljem N,N-dimetüülsetamiidis (DMA).

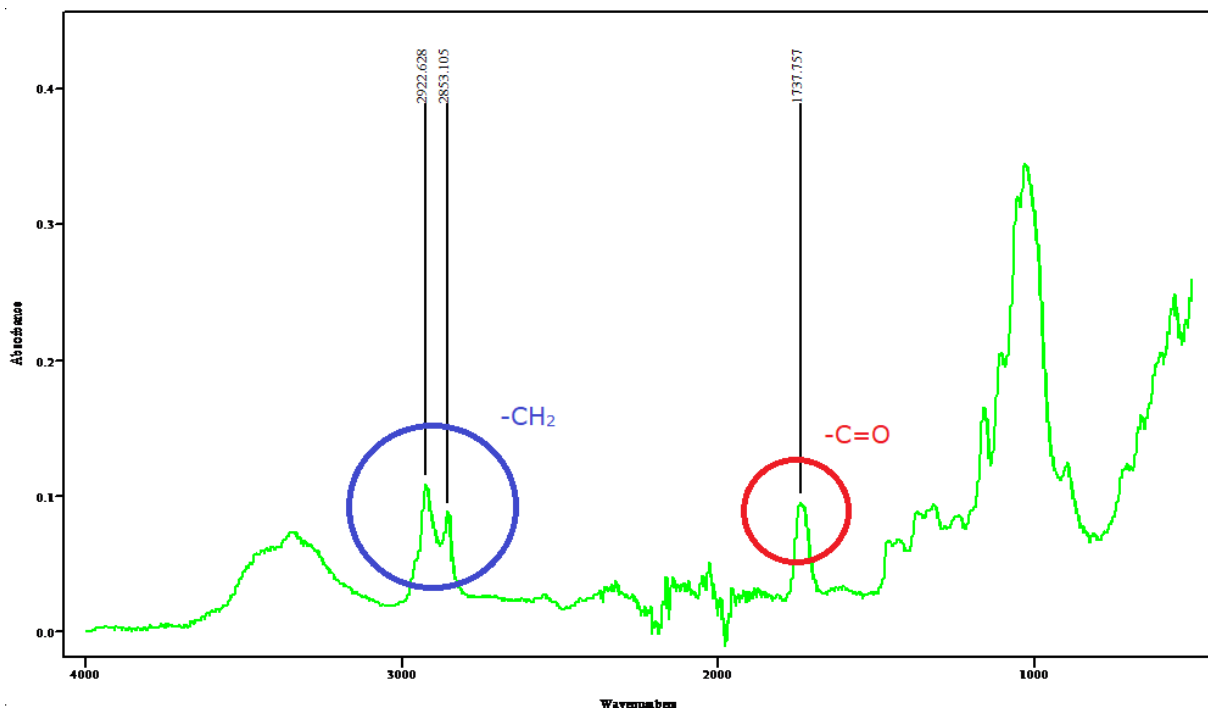
Tabel 3.3: Skaala näidise lahustuvuse hindamiseks

Skaala	-	+	++	+++
Lahustuvus	Puudulik lahustuvus	Pinna pundumine	Osaline lahustuvus	Täielik lahustuvus
				

3.2.2 FTIR

FTIR (Fourier' teisendus infrapunaspetskoopia) analüüsi puhul uuritakse näidise spektrogrammiga Interspec 200-X (Interspectrum). Selle abil on võimalik kindlaks teha vinüüllauraadi iseloomulike tippude intensiivsust näidises. Joonisel 3.3 on märgitud sinise ringiga tipud näidises (CL10_120_120_11), mis iseloomustavad CH_2 metüleenrühmasid

(piirkond 2850–2950)(Wen et al., 2017) ja punase tipp, mis on omane karbonüülrühmale (piirkond 1740 ümbruses) (Heinze et al, 2000). Analüüsis võrreldakse erinevate parameetrite mõju nende tippude esinemisele ja intensiivsusele näidises.



Joonis 3.3. Tipud (näidatud joonisel sinise ja punase ringiga), mis on VL-le iseloomulikud tipud.

3.2.3 TMR

TMR (inglisekeeles nuclear magnetic resonance spectroscopy) on lühend tuumamagnetresonantsspektroskoopia, mida kasutatakse näidiste molekulaarse ehituse ja kompositsiooni määramiseks. Mõõtmisi on erinevaid nii tahkes olekus olevatele näidistele kui ka lahustunud näidistele vedelas olekus. Antud töös on tulemused tahkefaasi TMR-st. Selleks tuli ettevalmistada 0,3 grammi peeneks jahvatatud näidise. Antud töös kasutatakse seda analüüsi näidiste asendusastme määramiseks. Mõõtmised teostati KBFI-s (Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut).

Mõõtmised tehti Bruker AVANCE-II spektromeetriga ning näidistel mõõdeti isotoobi ^{13}C *magic-angle spinning* spektrit (MAS). MAS-i puhul paikneb proov $54,74^\circ$ nurga all ning pöörleb, et oleks võimalik saada täpsemaid tulemusi (Penzel et al., 2018). Näidistest mõõdeti 2 spektrit, mille puhul oli magnetvälja tugevuseks 14,1 T ning pöörlemissagedus 12,5 kHz.

3.2.4 Reoloogiline uuring

Reoloogiline uuring on meetod näidiste deformeerumise ja voolavuse uurimiseks kõrgema temperatuuri juures (anutud töös 190°C) ning peale selle neile jõudu avaldades. Uuringut saab teostada nii tahketele kui ka vedelatele näidistele. Antud töös uuritakse reoloogilise uuringu tulemusi koos TMR tulemustega, et näha kuidas on seotud näidise mehaanilised omadused ja selle asendusaste. Mõõtmised teostati Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia laboris. Kilede valmistamistehnoloogia reoloogiliseks uurimiseks on kirjeldatud osas 3.2.5 Kilede ettevalmistamine.

3.2.5 Kilede ettevalmistamine

Näidistest valmistatakse 7%-sed (näidise massi järgi) lahused. Lahustamine viiakse läbi toatemperatuuril ja veel vajadusel täiendavalt pliidiil 60°C juures. Peale seda kallati lahus Petri tassi ~2-5mm kihina, et kuivamisel moodustuks vähemalt 200 mikromeetrit paks kile.

Lahustunud näidis valatakse enne väljavalitud Petri tassile ja jäetakse toatemperatuuril tõmbekappi 4-5 päevaks, et lahusti saaks aurustuda. Peale seda kuivatatakse seda veel ööpäev 70°C juures vaakumahjus. Seejärel eemaldatakse kile Petri tassilt ettevaatlikult vesivannis ja kuivatatakse uuesti 70°C juures 24 h vaakumahjus. Kuivanud kile on valmis katsetusteks ja uurimiseks-

3.2.6 SEM

SEM (inglisekeeles scanning electron microscopy) on lühend skaneerivale elektronmikroskoobile, millel abi saab uurida näidiste pinna morfoloogiat. Antud töös tehti näidistele SEM uuring, et avastada võimalike kõrvalisi materjale. Mõõtmised teostati Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris.

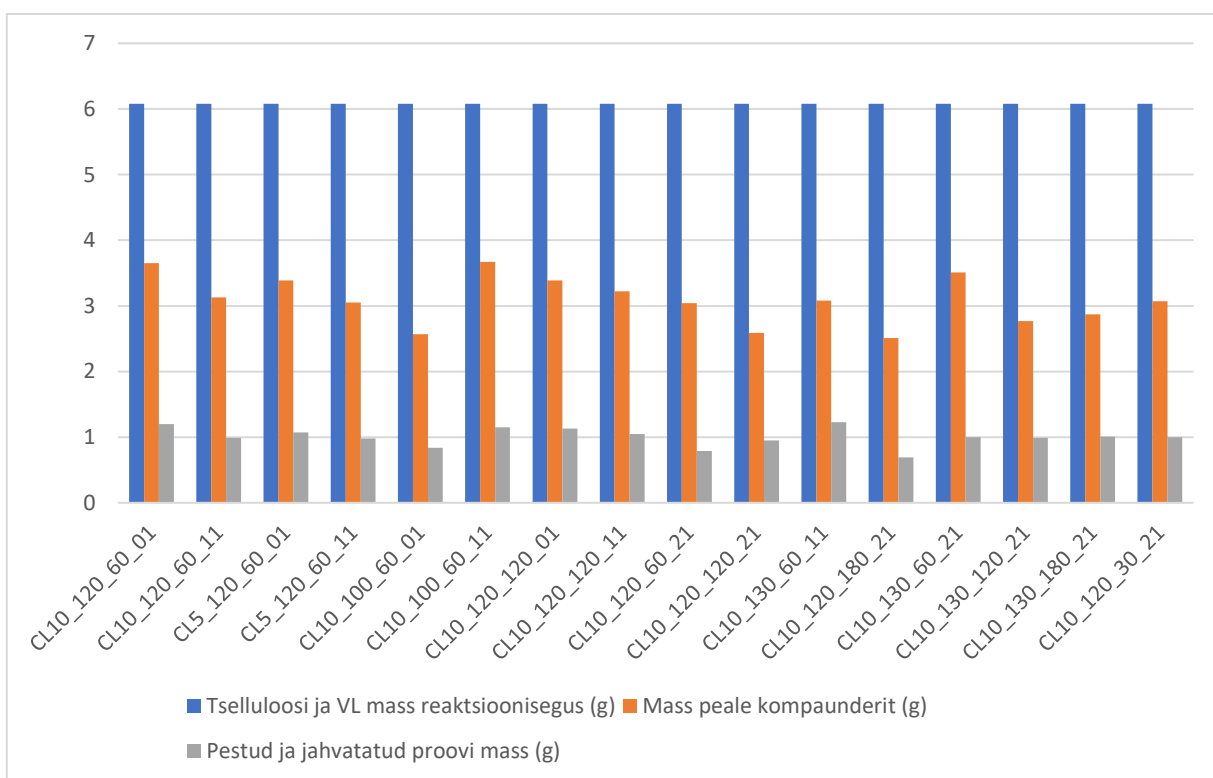
3.2.7 Tiitrimine

Tiitrimise abil määratakse kogu näidise atsetüül ja etaanhappe kogus. Tiitrimiseks kuivatatakse 1 g purustatud ja kuiva näidise veel kord 2 h 105°C juures ja pannakse eelnevalt kaalutud kolbidesse. Kolbi lisatakse veel 40 ml 75%-list etanooli ja soojendatakse 50-60°C vesivannis 30 minutit. Järgmisena lisatakse 40 ml 0,5N NaOH lahust ja soojendatakse samal moel nagu etanooliga. Tiitrimiseks ettevalmistatud näidised jäetakse 72 tunniks seisma toatemperatuuri juures. (*ASTM D871-96*, 2019)

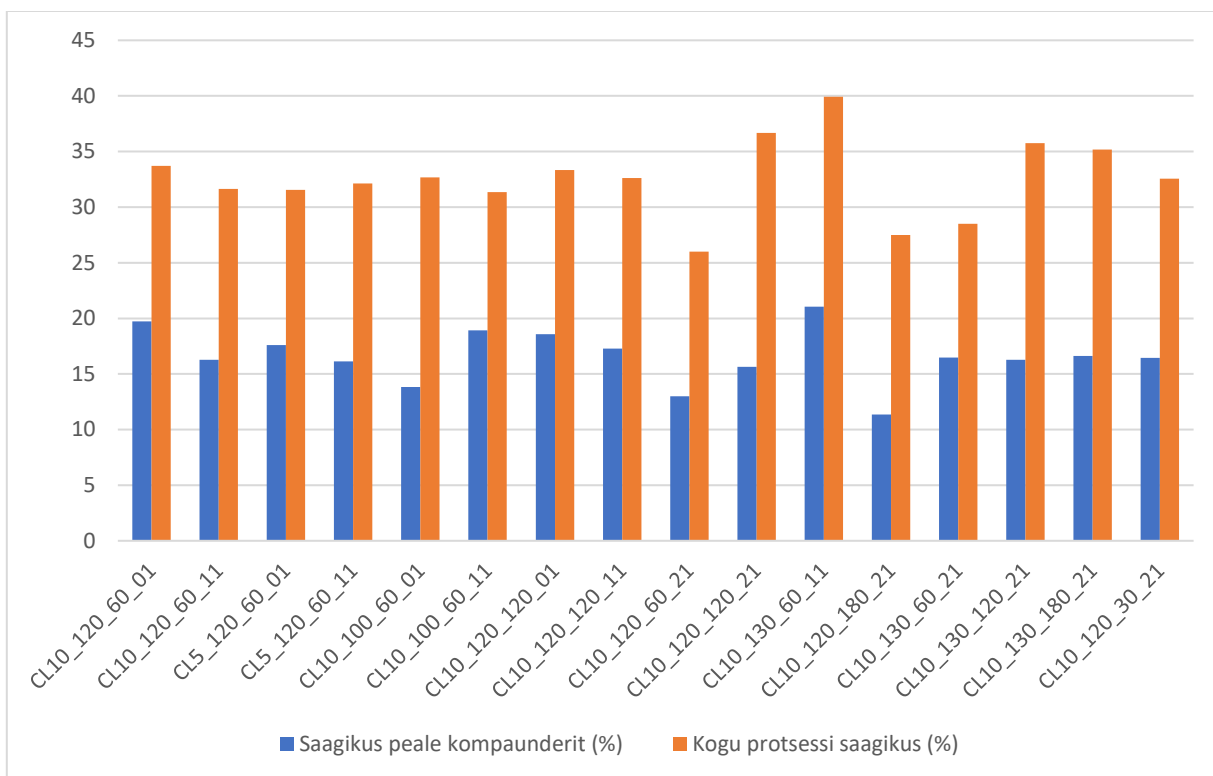
Peale 72 tundi, kasutades seadet "Mettler Toledo EasyPlus Titrator Easy pH" tiitrimiseks esmalt 0,5N HCl (pH 0,3-0,4) lahusega ning märgitakse üles tasakaalupunktini kulunud lahuse maht. Lisatakse veel 1 ml HCl lahust, et näidis oleks HCl liias, ja lastakse seista 24 h toatemperatuuril. 24 h möödudes tiitritakse tagasi 0,5N NaOH (pH 13-14) lahusega ja märgitakse üles tasakaalupunktini kulunud lahuse maht. (*ASTM D871-96*, 2019)

4. TULEMUSED JA ANALÜÜS

Kokku valmistati 16 erinevat näidise. Kasutatud kompaundimise parameetrid ning DMSO ja IL suhted on toodud tabelis 3.1; tselluloosi ja VL mass reaktsioonisegus, mass peale kompaunderit, mass peale pesemist ja kuivatamist, mass peale purustamist ja pesemist ning kuivatamist on ära toodud joonisel 4.1 ja joonisel 4.2 saagikus ($Y_1(\%)$), saagikus ($Y_2(\%)$). Lisas 1 on ära toodud FTIR tulemused CH_2 ja $\text{C}=\text{O}$ rühmasid iseloomustavate tippude esinemine ja intensiivsus kohta.



Joonis 4.1. Näidiste massid protsesside käigus.



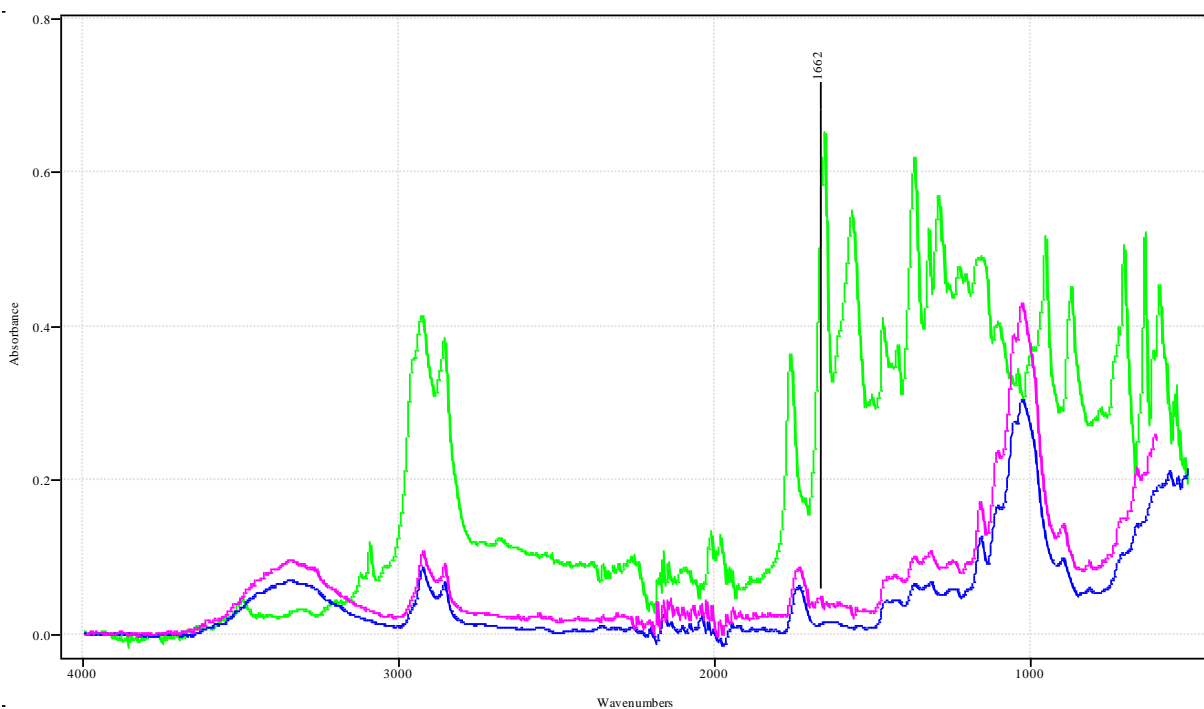
Joonis 4.2. Näidiste saagikused.

Saagikustes ei tule välja kindlat korrapära, mis oleks seotud parameetritega. Kompauderile on veel omene, et palju näidist seadme tagasi voolukanalisse. Nõnda kui protsessi oleks võimalik läbi viia katkematult mõne teise seadmega, väheneks seadmesse jäänud materjali osakaal, kuna kogu näidist oleks rohkem. Reaktsioonile on veel omene, et neljandik reaktsioonisegu massist on lahusti ja kaaslahusti, mis kajastub saagikust arvutades kadudena.

4.1 Näidiste pesemine

Esialgne näidise pesemine nägi ette, et kompauderist tulnud näidis pannakse 200 ml etanooli ja pestakse 1 h magnetsegajal ning seda korrati vahepeal etanooli vahetades, kuniks pesuvedelik on värvitu ja läbipaistev. Seejärel kuivatatakse näidis vaakumahjus 70°C juures 24 tunni jooksul. Kuiv näidis purustati ja pesti üks kord veel 200 ml-s etanoolis 1 h jooksul, siis filtreeritakse näidis nutšfiltri abil ja kuivatatakse vaakumahjus 70°C juures 24 tunni jooksul. Meetod ei olnud piisavalt tõus ja FTIR viitas veel sellele, et näidise jäi veel IL. See on ära toodud joonisel 4.3, kus on ühe näidise FTIR spektrid peale pesu ja enne

purustamist ning peale purustamist ja täiendavat pesu. Täiendavalt pestud näidise spekter on üldiselt intensiivsem ning piirkonnas 1662,83 pole enam selget tippu.



Joonis 4.3. Ivoovedeliku FTIR spekter, CL10_120_60_11 FTIR spekter peale pesu ja enne purustamist ning CL10_120_60_11 FTIR spekter peale purustamist ja täiendavat pesu.

Seetõttu töötati välja uus pesemismeetod, mis oleks sama ajamahukas, aga tõhusam. Uus meetod nägi ette, et kohe peale kompaundimist pestakse näidis üks kord 200 ml etanooliga 1 h jooksul magnetsegajal, et eemaldada suurem osa IL-st, DMSO-st ning reageerimata jäänud VL-ist, siis kuivatati näidis vaakumahjus 70°C juures 24 tunni jooksul. Kuiv näidis purustati ja pesti veel 200 ml-s etanoolis 1 h jooksul, kuniks pesuvedelik on värvitu ja läbipaistev. Seejärel filtreeritakse näidis nutsüfiltri abil ja kuivatatakse vaakumahjus 70°C juures 24 tunni jooksul.

4.2 SEM analüüsitulemused

Algne uurimismeetod näidiste asendusastme määramiseks pidi olema happe-aluse tagasitiitrimine, aga peale tiitrimist olid tulemused väljaspool oodatud vahemikku (asendusaste 0-st 3-ni). Üks näidistest muutis värvi, näidisele tekkis sinakas-halliks kirme,

mis võib viidata kõrvalistele materjalidele näidises, mida pesemise käigus eemalda ei õnnestunud.



Joonis 4.4. Näidis CL10_120_60_01 pärast tiitrimist.

Näidisele tehti SEM analüüs, mille käigus ilmnis, et näidises on osakesi, mis koosnevad vasest ja tsingist (joonis 4.6). Osakestes on vase ja tsingi kontsentratsioon massiprotsendi järgi vastavalt 65,86 ja 34,14; selline kontsentratsioon viitab messingule (Achouri et al., 2015). Kompaundi puhastamiseks kasutatakse messingharja. Sellelt satuvad messingu osakesed näidise. Messing reageerib mõlema titrandiga (NaOH naatriumhüdroksiid ja HCl vesinikkloriid) (Samina et al., 2011) ning on võimalikuks põhjuseks, miks ei saa antud näidiseid uurida tiitrimise teel.

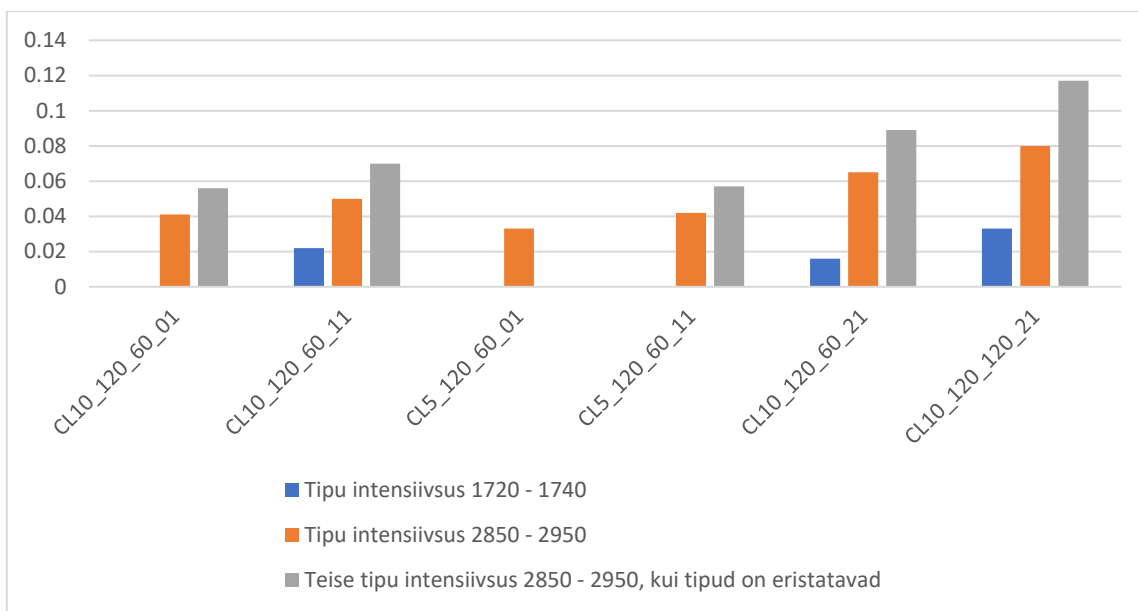


Joonis 4.5. SEM pilt. Messingu osake on valge osa punases ringis.

Peale ebaõnnestunud tiitrimist, kasutati edaspidi FTIR tulemusi kvantitatiivse analüüsimeetodina, et hinnata reaktsiooni toimumise edukust. Asendusastme määramiseks kasutati TMR ning näidised selleks uuringuks valiti välja FTIR tulemuste põhjal.

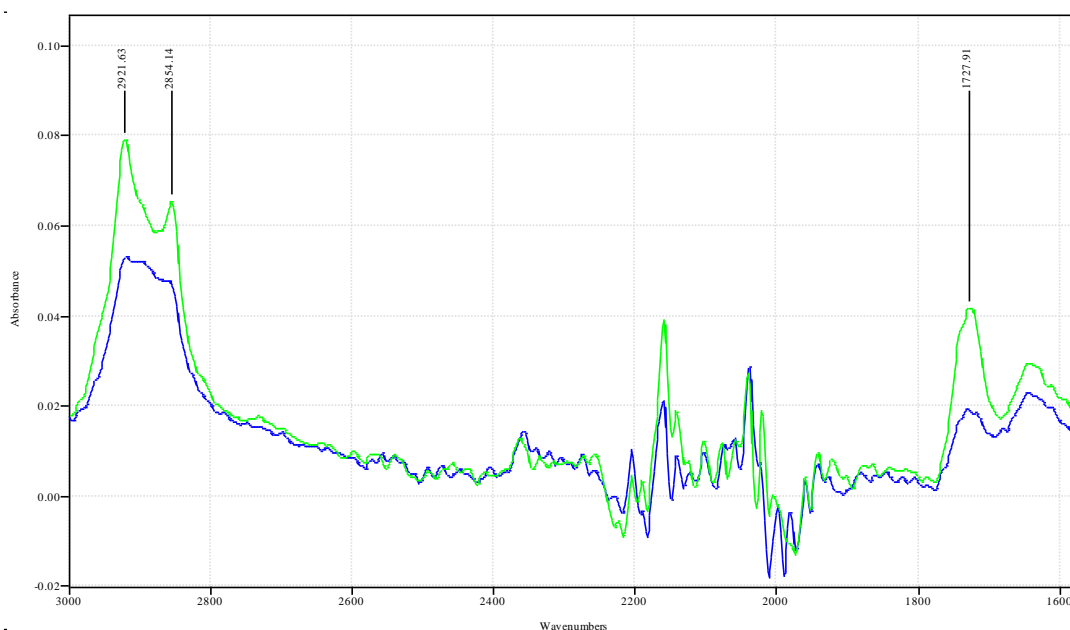
4.3 Reaktsiooniaeg

Reaktsiooniaja pikkuse mõju uurimiseks tehti näidiseid 5 ning 10 minuti jooksul (näidised: CL10_120_60_01, CL10_120_60_11, CL5_120_60_01 ning CL5_120_60_11). Näidiste iseloomustamiseks kasutati FTIR analüüsi. Näidiste FTIR spektri VL-le iseloomulike tippude intensiivsused on toodud joonisel 4.6.



Joonis 4.6. FTIR tulemuste kvantitatiivne analüüs. Reaktsiooniaja mõju ümberestardamise reaktsiooni efektiivsusele kompaundersis.

Näidise CL10_120_60_01 ning tipud on intensiivsemad võrreldes näidisega CL5_120_60_01, mis viitab sellele, et pikem reaktsiooniaeg on tselluloosi ümberestardamiseks soodsam. Nende kahe kõnealuse näidise FTIR spektrid on ära toodud joonisel 4.7, mis illustreerib, et näidise CL10_120_60_01 tipud on rohkem eristatavad ja teravamad.



Joonis 4.7. Näidiste CL10_120_60_01 ning CL5_120_60_01 FTIR spektrid.

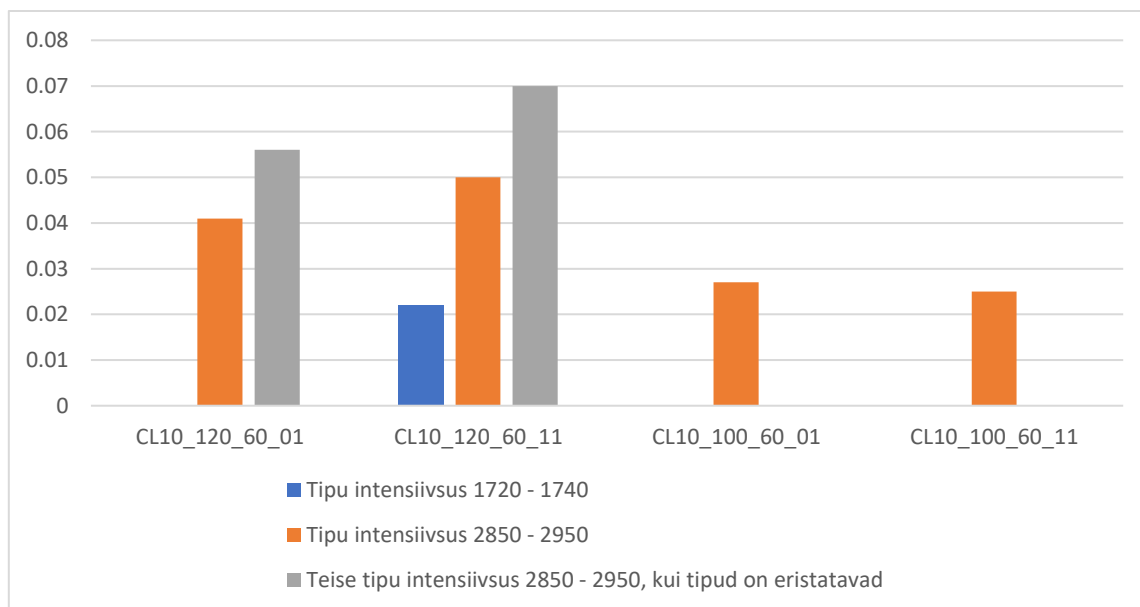
Näidiste CL10_120_60_11 ja CL5_120_60_11 FTIR tulemused viitavad ka sellele, et pikem reaktsiooniaeg aitab ümberestardamisele kaasa. Näidisel CL10_120_60_11 esinevad kõik kolm uurimisalust tippu ning on intensiivsemad, kui näidisel CL5_120_60_11.

FTIR tulemuste põhjal tehti otsus, et järgmiste näidiste reaktsiooni ajaks oleks 10 minutit.

Hiljem tehtud TMR uuringu tulemused viitavad ka sellele, et pikem reaktsiooniaeg aitab tselluloosi ümberestardamisele kaasa, sest näidise CL10_120_60_11 asendusastmeks saadi 0,24, kuid näidise CL5_120_60_11 asendusastmeks saadi 0,12. Pikem reaktsiooniaja juures on reaktsioonisegu komponentidel pikem periood reageerimiseks kompaundersis kõrgendatud temperatuuril.

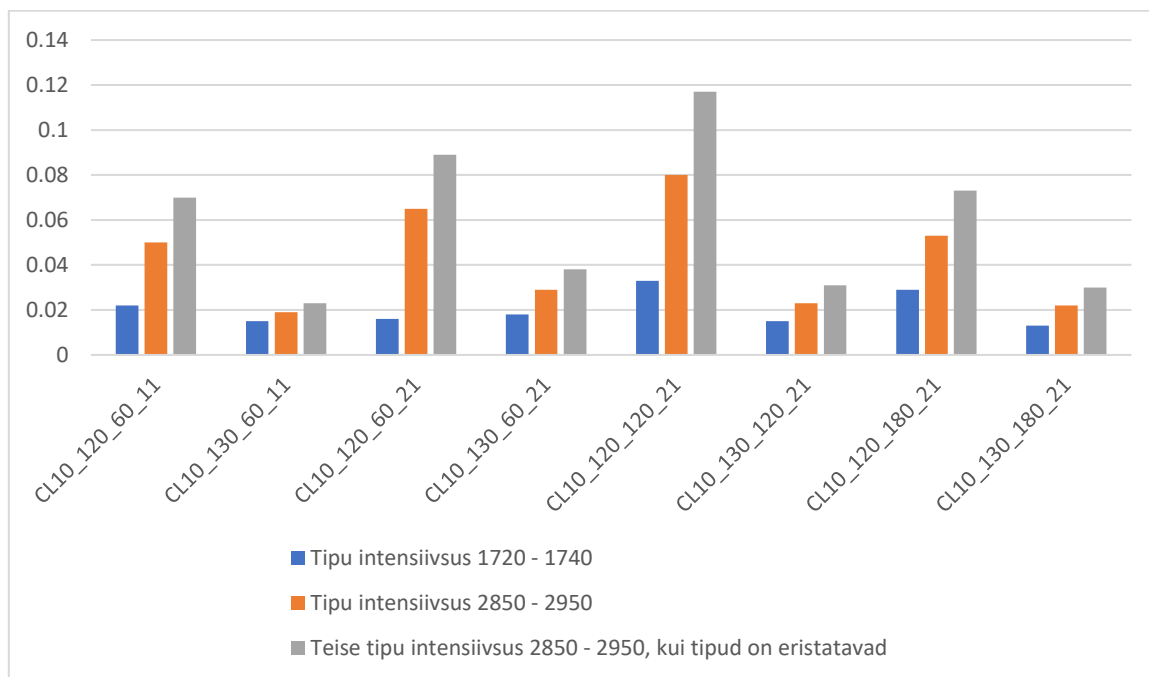
4.4 Temperatuur

Temperatuuri mõju uurimiseks tehti näidiseid 100, 120 ning hiljem ka 130°C juures. Näidiste iseloomustamiseks kasutati FTIR analüüsi. Võrreldud näidiste FTIR spektri VL-le iseloomulike tippude intensiivsused on toodud joonistel 4.8 ning 4.9.



Joonis 4.8. FTIR tulemuste kvantitatiivne analüüs. Temperatuur mõju ümberestardamise reaktsiooni efektiivsusele kompaundersis.

Näidise CL10_120_60_01 tipud on intensiivsemad ja on eristatavad vahemikus 2850 – 2950 võrreldes näidisega CL10_100_60_01, mis viitab sellele, et kõrgem temperatuur on tselluloosi ümberestertamiseks optimaalsem. Näidiste CL10_120_60_11 ja CL10_100_60_11 puhul viitasid tulemused ka sellele, et kõrgem temperatuur on optimaalsem.



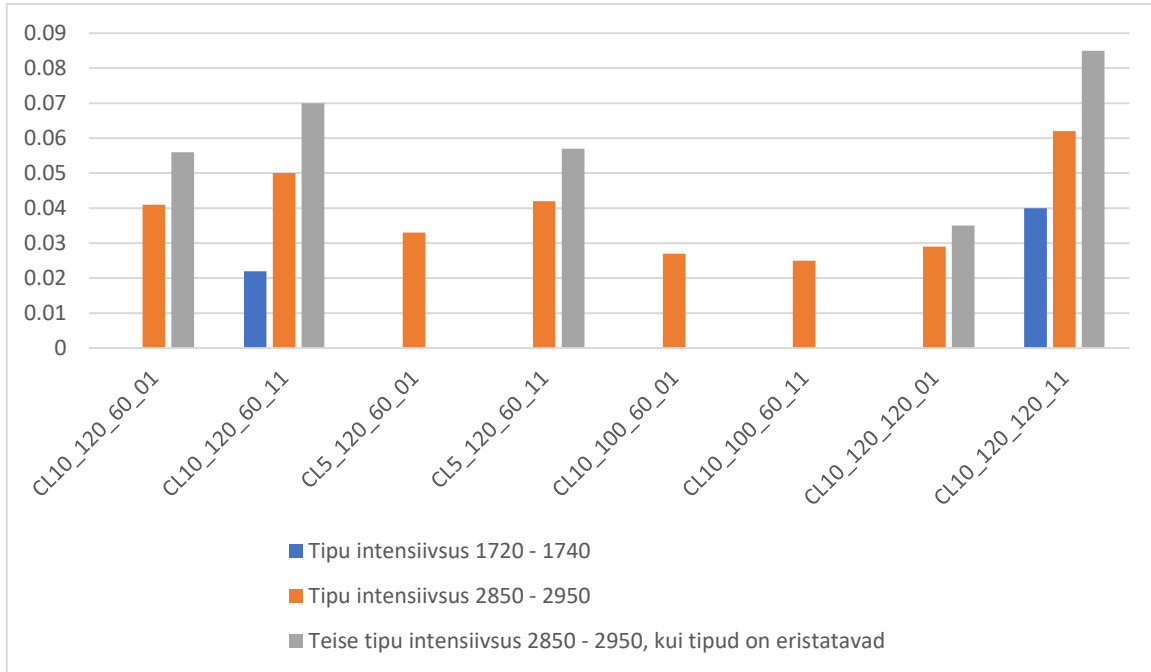
Joonisel 4.9. FTIR tulemuste kvantitatiivne analüüs. Temperatuuri mõju ümberestertamise reaktsiooni efektiivsusele kompaundersis.

Joonisel 4.9 on näha, et kõigi 130°C juures tehtud näidiste tippude intensiivsused on madalamad, kui samadel tingimustel, 120°C juures tehtud näidistel. Nõnda kujunes optimaalsemaks temperatuuriks 120°C, kuna temperatuuri 120-lt 130°C-ni tõstes langesid kõigi tippude intensiivsused peale ühe. Temperatuuri tõstes 130°C-ni võib olla reaktsiooni efektiivsuse laguseks asjaolu see, et kasutatud IL võib selle temperatuuril hakata degradeeruma ning nõnda ei aita see enam reaktsioonile kaasa.

Optimaalseks temperatuuriks saadi 120°C. TMR uuringut ei tehtud ühelegi näidisele, mis oleks tehtud mõnel teisel temperatuuril peale 120°C. Nõnda ei olnud võimalik TMR tulemusi optimaalse temperatuuri analüüsis kasutada.

4.5 Reaktsioonisegu koostis

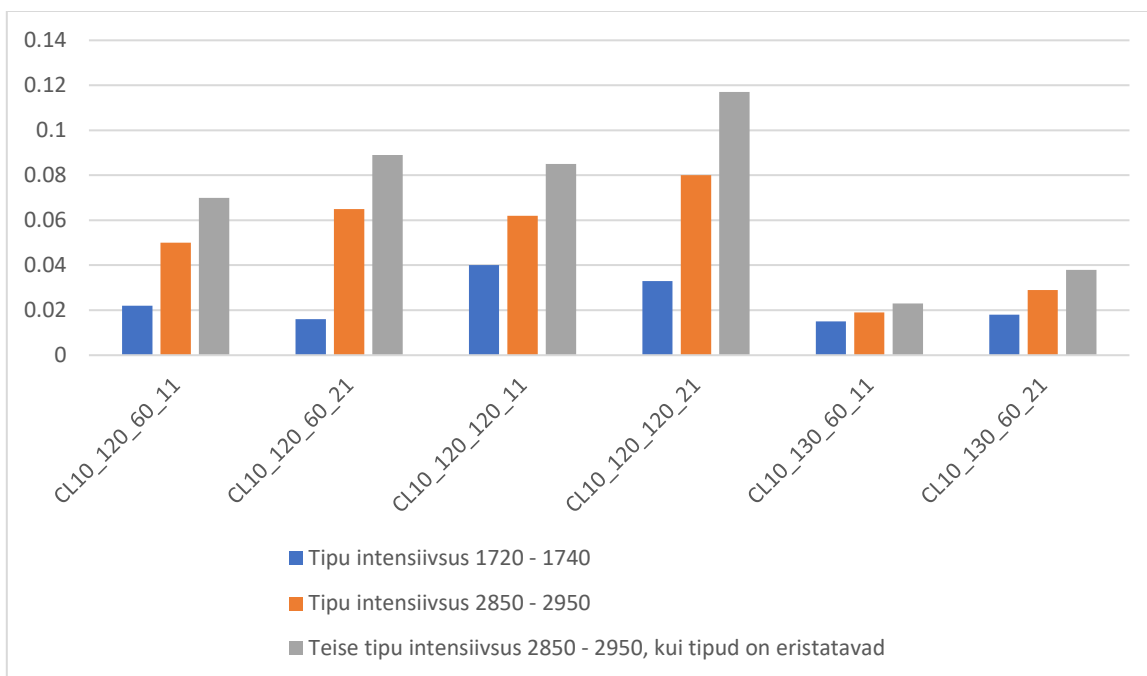
Lahusti ja kaaslahusti vahekorra mõju uurimiseks tehti näidiseid DMSO ja IL suhtega 0/1, 1/1 ning 2/1. Näidiste iseloomustamiseks kasutati FTIR analüüsi. Võrreldud näidiste FTIR spektri VL-le iseloomulike tippude intensiivsused on toodud joonistel 4.10 ning 4.11.



Joonisel 4.10. FTIR tulemuste kvantitatiivne analüüs. Kaaslahusti ja lahusti suhet mõju ümberestendamise reaktsiooni efektiivsusele kompaundersis.

Algul tehti näidiseid DMSO ja IL suhtega 0/1 ning 1/1. Kõikide näidiste puhul, mis sisaldasid peale IL-i veel sama palju DMSO-d, olid FTIR tulemused intensiivsemad. Nõnda tehti järgmised näidised kõik nii, et reaktsioonisegusse lisati veel kaaslahustina DMSO-d. DMSO ja IL oleks vahekorras 1/1 või 2/1.

TMR tulemused näidiste CL10_120_60_01 ning CL10_120_60_11 puhul viitavad samuti sellele, et DMSO reaktsioonisegus tuleb tselluloosi ümberestendamisele kasuks. Näidise CL10_120_60_01 asendusastmeks määrati 0,24 ja CL10_120_60_01 puhul 0,12. On leitud, et taolise reaktsiooni puhul avaldab DMSO positiivset mõju asendusastmele kasvule (Milotskyi et al., 2021).



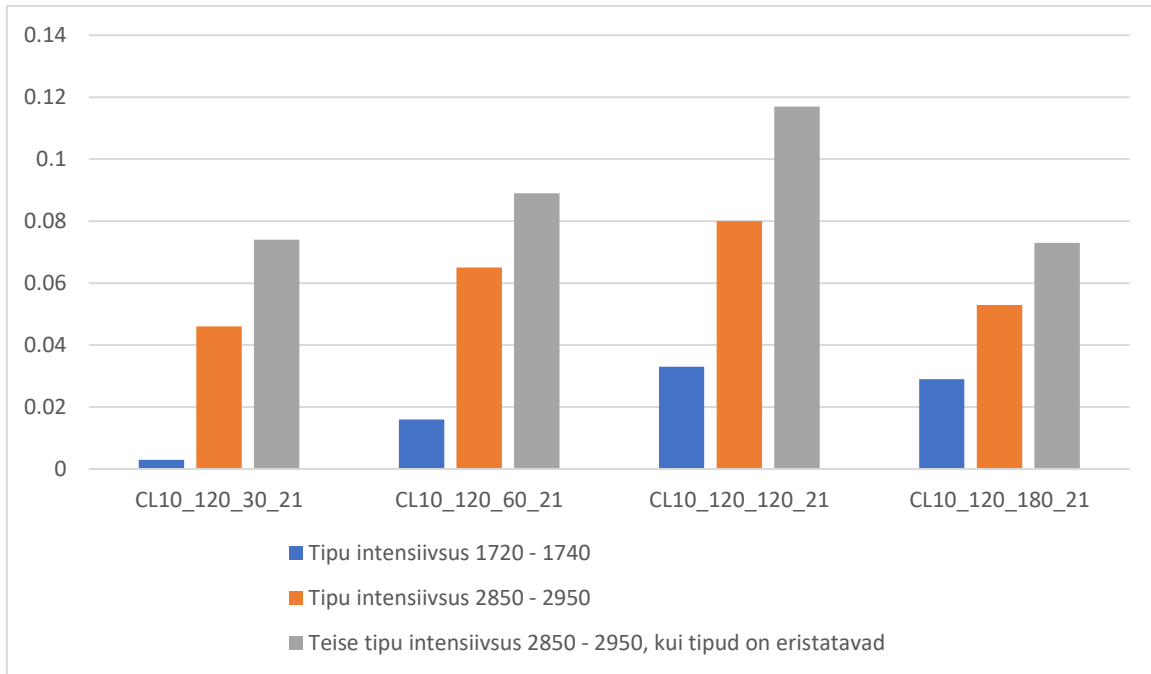
Joonisel 4.11. FTIR tulemuste kvantitatiivne analüüs. Kaaslahusti ja lahusti suhet mõju ümberestardamise reaktsiooni efektiivsusele kompaundersis.

Joonisel 4.11 on näha, et näidiste CL10_130_60_11 ja CL10_130_60_21 kõikide tippude intensiivsused on suuremad näidises, milles on DMSO ja IL suhe 1/1 asemel 2/1. Teise nelja võrreldava näidise puhul (võrreldes omavahel näidiseid CL10_120_60_11, CL10_120_60_21 ning näidiseid CL10_120_120_11, CL10_120_120_21) olid tippude intensiivsused vahemikus 1720 – 1740 intensiivsemad näidiste puhul, kus oli DMSO ja IL vahekord 1/1. Kuid samade näidisepaaride teised kaks tippu olid vahemikus 2850 – 2950 intensiivsemad näidistele, milles on DMSO ja IL suhe 2/1.

TMR tulemusteks saadi näidiste CL10_120_120_11 ja CL10_120_120_21 asendusastmeks vastavalt 0,17 ja 0,2. See viitab sellele, et DMSO ja IL vahekord 2/1 on optimaalsem kui 1/1. Seega leiti, et töös läbiviidud reaktsioonis on optimaalne kasutada IL kõrval veel DMSO ning DMSO ja IL optimaalseks suhteks saadi 2/1.

4.6 Tigude pöörlemiskiirus

Tigude pöörlemiskiiruse mõju uurimiseks tehti näidiseid 30, 60, 120 ning 180 pmin⁻¹ juures. Näidiste iseloomustamiseks kasutati FTIR analüüsi. Võrreldud näidiste FTIR spektri VL-le iseloomulike tippude intensiivsused on toodud joonistel 4.12.



Joonisel 4.12. FTIR tulemuste kvantitatiivne analüüs. Tigude pöörlemiskiiruse mõju ümberestardamise reaktsiooni efektiivsusele kompaundersis.

Tigude pöörlemiskiiruse puhul olid 120 pmin⁻¹ juures tehtud näidiste FTIR tulemused intensiivsemad, kui 60 pmin⁻¹ juures, võrreldes näidiseid CL10_120_60_21 ja CL10_120_120_21 omavahel.

Joonisel 4.12 on näha, et 120 pmin⁻¹ juures tehtud näidise FTIR tulemused on intensiivsemad, kui teistel kiirustel tehtud näidistele (30, 60 ja 180 pmin⁻¹). Nõnda saadi optimaalseks tigude pöörlemiskiiruseks 120 pmin⁻¹ FTIR tulemuste põhjal.

TMR tulemused saadi näidistele, mis on võrreldavad tigude pöörlemiskiiruse analüüsi juures, CL10_120_30_21 ja CL10_120_120_21 omavahel, CL10_120_120_01 ja CL10_120_60_01 omavahel. CL10_120_30_21 asendusastmeks mõõdeti 0,16, aga CL10_120_120_21 mõõdeti 0,2. Näidise CL10_120_120_01 asendusaste 0,17 on kõrgem, kui 60 pmin⁻¹ juures tehtud näidise CL10_120_60_01, mille asendus astmeks jäi 0,12.

Optimaalseks tigu pöörlemiskiiruseks leiti 120 pmin⁻¹ TMR ja FTIR tulemuste põhjal. 30 ja 60 pmin⁻¹ võivad olla liiga väiksed kiirused ümberestendamiseks ning 180 pmin⁻¹ puhul märgati, et näidis ei tulnud suulise avades kompaunderist välja. Materjal väljus alles peale pöörlemiskiiruse vähendamist. See võib viidata ka sellele, et reaktsioonisegu ei liigu kompaunderis 180 pmin⁻¹ juures ka tagasi voolukanalisse ning võib olla ka põhjuseks, miks selle kiiruse TMR ja FTIR tulemused on madalamad, kui 120 pmin⁻¹ juures tehtud näidistele.

4.6 Lahustuvuskatse

Lahustuvuskatse teostati, et leida näidiste lahustamiseks kõige tõhusam lahusti. Näidiste lahustumine on vajalik kilede valmistamiseks ning hea lahustuvuse korral ka vedelfaasi TMR-iks. Lahustuvuskatse tulemused on toodud tabelis 4.1.

Tabel 4.1: Lahustumine DMSO-s, THF-s, CHCl₃-s ja DMA-s.

Näidise nimi	Lahustuvus DMSO-s	Lahustuvus THF-s	Lahustuvus CHCl ₃ -s	Lahustuvus DMA-s
CL10_120_60_01	+++	-	-	+
CL10_120_60_11	+++	-	-	+
CL5_120_60_01	++	-	-	+
CL5_120_60_11	+++	-	-	-
CL10_100_60_01	++	-	-	-
CL10_100_60_11	+	-	-	+
CL10_120_120_01	+	-	-	+
CL10_120_120_11	++	++	-	-
CL10_120_60_21	++	+	-	+
CL10_120_120_21	+	N/A	N/A	+
CL10_130_60_11	+	N/A	N/A	+
CL10_120_180_21	+	N/A	N/A	+
CL10_130_60_21	+	N/A	N/A	+
CL10_130_120_21	+	N/A	N/A	+
CL10_130_180_21	+	N/A	N/A	+
CL10_120_30_21	+	N/A	N/A	+

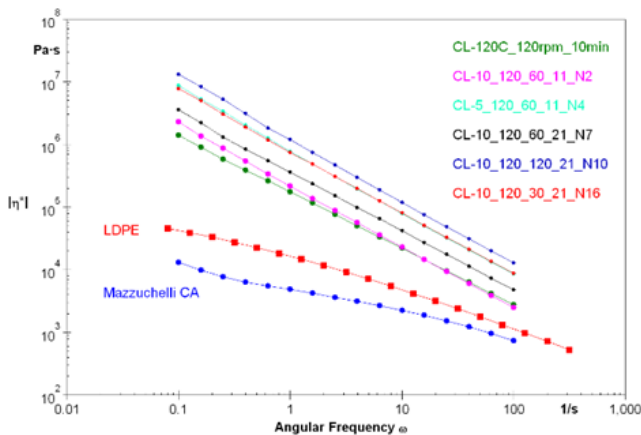
Esmalt lahustati näidiseid kolmes lahustis (DMSO, THF, CHCl₃), kuna THF ja CHCl₃ ei olnud sobilikud madala asendusastmega näidiste lahustamiseks. Nõnda jätkati lahustuvuskatseid DMSO-ga ning selle lisaks kontrolliti ka näidiste lahustuvust DMA-s.

Proovitud lahustitest on kõige tulemuslikum DMSO, kuid lahused olid liiga hägused vedelfaasi TMR-i teostamiseks. Osadest näidistest õnnestus valmistada kilesid ja neile kiledel teostati reoloogiline uuring.

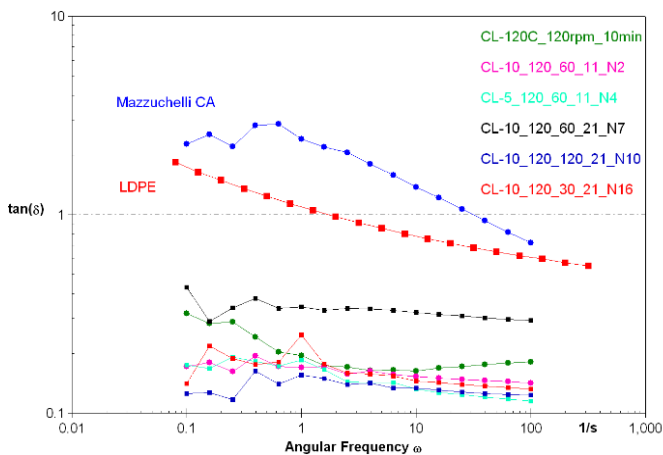
4.7 Reoloogia

Reoloogiline uuring tehti samadele näidistele, millele tehti TMR (CL10_120_60_01, CL10_120_60_11, CL5_120_60_11, CL10_120_120_01, CL10_120_120_21 ning CL10_120_30_11), et uurida, kas näidiste asendusaste ja reoloogilised omadused on teineteisega seotud. Kõikidest näidistes peale CL10_120_60_01 õnnestus valmistada kiled reoloogiaks.

Näidiste asendusastmed olid vahemikus 0,12-st kuni 0,24-ni. Asendusastmete ning reoloogiliste tulemuste vahel ei leitud seoseid. See võib tuleneda asjaolust, et asendusastmed on kitsas vahemikus, et näidiste mehaanilistele omadustele märkimisväärset mõju avaldada.



Joonis 4.13. Näidiste kompleksse viskoossuse (η^*) sõltuvus ringsagedusest (angular frequency)



Joonis 4.14. Näidiste sumbuvesteguri sõltuvus ringsagedusest.

KOKKUVÕTE

Töö eesmärgiks oli erinevate parameetrite mõju uurimine tselluloosi ümberestendamisele kompaunders. Näidiste kvalitatiivse analüüsimeetodina kasutati FTIR-i ning neid tulemusi kasutati, et määrata edasiste katsete suund. Asendusastme määramiseks oli plaanitud algul happe-aluse tagasitiitrimine, kuid näidiste eripära tõttu tuli asendusastme määramiseks kasutama TMR-i. Lisaks teostati näidistele reoloogiline uuring, lahustuvuskatse ning SEM, et uurida nende omadusi ja avastada materjalisi kõrvalisi materjale.

Töö käigus uuriti ka pesemisprotsessi, kuna FTIR tulemused viitasid sellele, et näidiseid peaks veel täiendavalt pesema peale nende jahvatamist. Nõnda töötati välja uus pesemisprotsess, mille puhul oli põhiohk jahvatatud näidiste pesemisel.

Tiitrimine oli algselt valitud näidiste asendusastme määramiseks, kuid protsessi ebaõnnestudes tehti näidistele SEM. Selle põhjal selgus, et näidistes on metallioone, mis satub sinna kompaunders. See võib olla põhjuseks, miks tiitrimist ei saa reaktiivsel ekstrusioonil valmistatud näidiste asendusastme määramiseks kasutada. Uueks meetodiks asendusastme määramiseks valiti tahkefaasi TMR.

Optimaalseimad parameetrid tselluloosi ümberestendamiseks otsustati FTIR ja TMR tulemuste põhjal:

- Reaktsiooniaeg 10 minutit
- Temperatuur 120°C
- Tigude pöörlemiskiirus 120 pmin⁻¹
- DMSO ja IL vahekord 2/1

Lahustuvuskatse viitas sellele, et parim lahusti taoliste näidiste lahustamiseks on DMSO, kuid see ei lahustanud näidiseid piisavalt, et näidiseid oleks saanud uurida vedelfaasi TMR-ga. Seega tehti näidistele tahkefaasi TMR asendusastme määramiseks. Lahustuvuskatse alusel valiti näidised reoloogiliseks uuringuks, kuna näidistest tuli valmistada kiled, mis nägi ette näidiste lahustamist. Teostati reoloogia, et uurida selle tulemuste seost näidiste asendusastmetega, aga nende vahel ei joonistunud välja seaduspära.

Eesmärgiks seatud erinevate parameetrite mõju uurimine tselluloosi ümberestendamisele kompaunders saavutati. TMR tulemust järgi olid näidiste asendusastmed madalad. Selle tõstmiseks võiks järgmistes uuringutes kasutada näiteks katalüsaatoreid.

SUMMARY

The aim of the study was to investigate the effect of different parameters on the transesterification of cellulose in a compounder. FTIR was used as a method of qualitative analysis of the samples, and these results were used to determine the direction of further experiments. Acid-base back-titration was initially planned to determine the degree of substitution, but due to the nature of the samples, NMR had to be used to determine the degree of substitution. In addition, the samples were subjected to rheological examination, solubility testing and SEM to examine their properties and to detect extraneous materials in the material.

The washing process was also investigated during the work, as the FTIR results indicated that the samples should be further washed after grinding. Thus, a new washing process was developed with the main emphasis on washing the ground samples.

Based on SEM, it was found that there are metal ions in the samples that enter it from the compounder. This may be the reason why titration cannot be used to determine the degree of substitution of reactive extrusion samples. Solid state NMR was chosen as the new method for determining the degree of substitution.

The most optimal parameters for the transesterification of cellulose were decided on the basis of FTIR and NMR results:

- Reaction time 10 minutes
- Temperature 120 °C
- Screw speed 120 pmin⁻¹
- DMSO to IL ratio 2/1

The solubility test indicated that the best solvent for dissolving such samples was DMSO, but this did not dissolve the samples sufficiently to allow the samples to be examined by liquid phase NMR. Thus, the samples were subjected to a solid state NMR to determine the degree of substitution. Based on the solubility test, the samples were selected for rheological examination because the samples had to be made into films that required the samples to be dissolved. A rheology was performed to investigate the relationship between the results and the degree of substitution of the samples, but no regularity was established between them.

The study of the effect of various parameters on the transesterification of cellulose in a compounder was achieved. According to the NMR result, the degree of substitution of the samples were low. Catalysts, for example, could be used in future studies to increase this.

KASUTATUD ALLIKAD

- Achouri, M., Baba Hamed, T., Beldjilali, S. A., & Belasri, A. (2015). Determination of a Brass Alloy Concentration Composition Using Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Plasma Physics Reports*, *41*, 758–768. <https://doi.org/10.1134/S1063780X15090019>
- Aeschelmann, F., & Carus, M. (2015). Biobased Building Blocks and Polymers in the World: Capacities, Production, and Applications–Status Quo and Trends Towards 2020. *Industrial Biotechnology*, *11*(3), 154–159. <https://doi.org/10.1089/ind.2015.28999.fae>
- ASTM D871-96. (2019). <https://www.astm.org/d0871-96r19.html>
- Delidovich, I., Hausoul, P. J. C., Deng, L., Pfützenreuter, R., Rose, M., & Palkovits, R. (2016). Alternative Monomers Based on Lignocellulose and Their Use for Polymer Production. *Chemical Reviews*, *116*(3), 1540–1599. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00354>
- Duchatel-Crépy, L., Joly, N., Martin, P., Marin, A., Tahon, J.-F., Lefebvre, J.-M., & Gaucher, V. (2020). Substitution degree and fatty chain length influence on structure and properties of fatty acid cellulose esters. *Carbohydrate Polymers*, *234*, 115912. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115912>
- Edgar, K. (2004). *Cellulose Esters, Organic*. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst045>
- ERR, M. M. (ETAg) |. (2022, veebruar 16). *Eesti teadlased hakkavad tootma puidust kilode kaupa bioplasti*. ERR. <https://novaator.err.ee/1608501674/eesti-teadlased-hakkavad-tootma-puidust-kilode-kaupa-bioplasti>
- Granström, M. (s.a.). *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*. 120.

- Habibi, Y. (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*, 43(5), 1519–1542. <https://doi.org/10.1039/C3CS60204D>
- Heinze, T., El Seoud, O. A., & Koschella, A. (2018). *Cellulose Derivatives: Synthesis, Structure, and Properties*. Springer International Publishing AG. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=5291738>
- Ionic liquids and superbases on offer from liuotin.com.* (s.a.). Salvestatud 23. september 2021, <https://www.liuotin.fi/products>
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358–3393. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
- Laurate.* (2022). Oxford Reference. <https://doi.org/10.1093/oi/authority.20110803100054600>
- Liebert, T. (2010). Cellulose Solvents – Remarkable History, Bright Future. *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification* (Kd 1033, lk 3–54). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1033.ch001>
- Milotskyi, R., Szabó, L., Fujie, T., Sakata, K., Wada, N., & Takahashi, K. (2021). Low waste process of rapid cellulose transesterification using ionic liquid/DMSO mixed solvent: Towards more sustainable reaction systems. *Carbohydrate Polymers*, 256, 117560. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117560>
- Mohd, N., Draman, S. F. S., Salleh, M. S. N., & Yusof, N. B. (2017). Dissolution of cellulose in ionic liquid: A review. *AIP Conference Proceedings*, 1809(1), 020035. <https://doi.org/10.1063/1.4975450>

- Penzel, S., Smith, A. A., Ernst, M., & Meier, B. H. (2018). Setting the magic angle for fast magic-angle spinning probes. *Journal of Magnetic Resonance*, 293, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2018.06.002>
- Popp, J., Lakner, Z., Harangi-Rákos, M., & Fári, M. (2014). The effect of bioenergy expansion: Food, energy, and environment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 559–578. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.056>
- PubChem. (s.a.). *Vinyl laurate*. Salvestatud 2. mai 2022, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/75069>
- Samina, M., Karim, A., & Venkatachalam, A. (2011). Corrosion Study of Iron and Copper Metals and Brass Alloy in Different Medium. *Journal of Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.1155/2011/193987>
- Wang, Y., Wang, X., Xie, Y., & Zhang, K. (2018). Functional nanomaterials through esterification of cellulose: A review of chemistry and application. *Cellulose*, 25(7), 3703–3731. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1830-3>
- Wen, X., Wang, H., Wei, Y., Wang, X., & Liu, C. (2017). Preparation and characterization of cellulose laurate ester by catalyzed transesterification. *Carbohydrate Polymers*, 168, 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.074>
- Willberg-Keyriläinen, P. (2020). *The properties and applications of long chain cellulose esters*. Aalto University. <https://aaltodoc.aalto.fi:443/handle/123456789/47030>

LISAD

Lisa 1 Näidiste FTIR spektrid CL omaste tippude esinemised ja intensiivsused

