



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**REAKTSIOONISEGU EELTÖÖTLUSE MÕJU
TSELLULOOSLAURAADI ASENDUSASTMELE
TSELLULOOSI MEHHAANOKEEMILISEL
ÜMBERESTERDAMISEL REAKTIIVSEL EKSTRUSIOONIL**

**THE EFFECT OF REACTION MIXTURE PRETREATMENT ON THE
SUBSTITUTION DEGREE OF CELLULOSE LAURATE IN CELLULOSE
MECHANOCHEMICAL TRANSESTERIFICATION BY REACTIVE
EXTRUSION**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Kirke Maria Lepik

Üliõpilaskood: 193644EANB

Juhendaja: Viktoria Gudkova, vanemteadur

Tallinn 2022

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.

"....." 20.....

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 tegemiseks¹

Mina, Kirke Maria Lepik

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Reaktsioonisegu eeltötluse mõju tsellulooslauraadi asendusastmele tselluloosi mehhanokeemilisel ümberesterdamisel reaktiivsel ekstrusioonil “,

mille juhendaja on Viktoria Gudkova,

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

1.1 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: Kirke Maria Lepik
Õppekava, peeriala: Materjalitehnoloogia EANB
Juhendaja(d): Viktoria Gudkova, vanemteadur, 6202906

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Reaktsioonisegu eeltöötuse mõju tsellulooslauraadi asendusastmele tselluloosi mehhanokeemilisel ümberesterdamisel reaktiivsel ekstrusioonil
(inglise keeles) The effect of reaction mixture pretreatment on the substitution degree of cellulose laurate in cellulose mechanochemical transesterification by reactive extrusion

Lõputöö põhieesmärk:

Sünteesida tselluloosi mehhanokeemilisel ümberesterdamisel reaktiivsel ekstrusioonil suurema asendusastmega tsellulooslauraat reaktsioonisegu eeltöötuse abil.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Teemakohase kirjandusega tutvumine	27.09.2021
2.	Reaktsioonisegude valmistamine ja reaktiivne ekstrudeerimine	31.11.2021
3.	Valmistatud proovide analüüs	6.12.2021
4.	Uute reaktsioonisegude valmistamine ja reaktiivne ekstrudeerimine	28.02.2022
5.	Valmistatud proovide NMR ja reoloogilisteks analüüsideks ettevalmistamine	15.03.2022
6.	Katsetulemuste analüüs, lõputöö kirjutamine	02.05.2022

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: 2. juuni 2022.a

Üliõpilane: Kirke Maria Lepik ".....".....20.....a
/allkiri/
Juhendaja: Viktoria Gudkova ".....".....20.....a
/allkiri/
Programmijuht: Tiia Plamus ".....".....20.....a
/allkiri/

SISUKORD

Eessõna	7
Sissejuhatus	8
1. Teoreetiline taust.....	10
1.1 Bioplastid [1]	10
1.2 Tselluloos	11
1.3 Tselluloosestrite tööstuslik tootmine.....	13
1.4 Tselluloosi loodussõbralik modifitseerimine.....	13
1.4.1 Tselluloosi ümberesterdamine.....	14
1.4.2 Ioonvedelikud	16
1.4.3 Kaaslahusti.....	17
1.4.4 Vinüülestrid	18
2. Eksperimentaalne osa	19
2.1 Kasutatud materjalide ja meetodite kirjeldus.....	19
2.1.1 Reaktsioonisegude ettevalmistamine ekstrusiooniks	19
2.1.2 Reaktiivne ekstrusioon	23
2.1.3 Proovide töötlemine pärast reaktiivset ekstrusiooni.....	26
2.2 Proovide analüüsimise meetodid	27
2.2.1 FTIR	27

2.2.2	Lahustuvuse katse.....	28
2.2.3	TMR.....	29
2.2.4	Reoloogiliste omaduste määramine.....	30
3.	Katsetulemuste analüüs ja arutelu	32
3.1	Eelhoiustamise aja ja temperatuuri mõju reaktsiooni efektiivsusele.....	32
3.2	Segu koostise mõju reaktsiooni efektiivsusele	36
3.3	Asendusastme mõju reoloogilistele omadustele	39
3.4	Lahustuvuse katse	40
3.5	Protsessi keskkonnamõju hindamine	41
3.6	Riski- ja ohutusanalüüs	43
3.7	Majanduslikud aspektid	43
	Kokkuvõte	44
	Kasutatud allikate loetelu	46

EESSÕNA

Käesolev töö valmis Tallinna Tehnikaülikoolis materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis polümeeride ja tekstiilitehnoloogia laboris vanemteaduri Viktoria Gudkova juhendamisel. Töö on osa projektist RESTA10 „Tselluloosi keemiline väärindamine ionsete vedelike keskkonnas (1.09.2020–31.08.2023)“.

Autor tänab abi eest töö tulemuste analüüsimisel polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labori doktoranti Nutan Bharat Savalet ja teadurit Illia Krasnoud. Lisaks oli töö koostamisel jõu ja nõuga abiks magistrant Liisi Kippak. Autor tänab loomulikult ka juhendajat Viktoria Gudkovat igakülgse abi ja juhendamise eest töö koostamisel.

Töös kirjeldatakse tselluloosi ümberestardamise reaktsiooni reaktiivsel ekstrusioonil ionvedeliku ja kaaslahusti keskkonnas. Sünteesitakse tsellulooslauraat. Töös uuritakse tselluloosi ümberestardamise reaktsiooni efektiivsust mõjutavaid parameetreid, täpsemalt reaktsioonisegu eeltötluse tingimusi. Töö eesmärgiks on sünteesida suurema asendusastmega tsellulooslauraat reaktsioonisegu eeltöötlemise abil.

Võtmesõnad: tselluloos, esterdamine, ionvedelikud, reaktiivne ekstrusioon, bakalaureusetöö

SISSEJUHATUS

Plastid on vastupidavad, kerged ja kergesti vormitavad materjalid, mida kasutatakse laialdaselt erinevates rakendustes toiduainepakenditest ehitusmaterjalideni. Ent fossiilkütustest plastide tootmise ja kasutamisega kaasneb mitmeid keskkonnaprobleeme, nagu näiteks keskkonnareostus, kasvuhooonegaaside emissioon, mikroplasti sattumine keskkonda ja suur kogus jäätmeid. Seetõttu otsitakse võimalusi plastide tootmise keskkonnasõbralikumaks muutmiseks. Üheks võimaluseks on traditsiooniliste plastide asendamine bioplastidega.

Tselluloos kui maailma kõige levinum looduslik polümeer on potentsiaalne tooraine bioplastide tootmiseks. Tselluloos ei konkureeri toidu tootmisega, nagu näiteks suhkruroog või mais, millest samuti bioplaste toodetakse.

Tselluloosis esineb tugev vesiniksidemete võrgustik, mistõttu pole seda võimalik termiliselt töödelda – tselluloos degradeerub enne, kui muutub voolavaks. Tselluloosi termoplastseks muutmiseks, ja seega plastitööstusele sobiliku tooraine saamiseks, tuleb seda modifitseerida. Üheks võimaluseks on tselluloosi ümberesterdamine. Tselluloosi ümberesterdamisel on võimalik sünteesida pika ahelaga tselluloosestreid. On leitud, et pika ahelaga tselluloosestritel on head mehaanilised ja barjääriomadused, mispärast saaks neid kasutada bioplastist kilede, pinnakatete ja pakendite tootmiseks.

Käesolevas töös uuritakse tselluloosi ümberesterdamist reaktiivsel ekstrusioonil. Tselluloosestrite süntees reaktiivsel ekstrusioonil on oluliselt kiirem võrreldes estrite sünteesiga reaktoris, samuti kulub selleks vähem reagente. Niisiis on võimalik tselluloosi ümberesterdamisest reaktiivsel ekstrusioonil kujundada keskkonnasõbralik protsess bioplasti tootmiseks, mis oleks rakendatav ka tööstuslikul skaalal. Ekstruuderis toimuvat reaktsiooni ja seda mõjutavaid parameetreid on aga veel vähe uuritud. On vaid mõned teadustööd, mis käsitlevad ekstrusiooni aja ja temperatuuri mõju ümberesterdamise reaktsioonile.

Antud töös uuritakse reaktsioonisegu eeltötluse mõju ümberesterdamise reaktsiooni efektiivsusele. Töö eesmärgiks on sünteesida tselluloosi mehhanokeemilisel ümberesterdamisel reaktiivsel ekstrusioonil suurema asendusastmega tsellulooslauraat reaktsioonisegu eeltötluse abil. Uuritakse, kuidas mõjutavad ümberesterdamise

reaktsiooni efektiivsust reaktsioonisegu eeltötluse tingimused, täpsemalt reaktsioonisegu eelhoiustamise aeg ja temperatuur ning komponentide reaktsioonisegusse lisamise aeg.

Kõigepealt kirjeldatakse tselluloosi keemilisi omadusi ja tselluloosi esterdamise tööstuslikku protsessi tselluloosatsetaadi näitel. Seejärel tutvustatakse kaheteelises segamiskstruuderis ümberesterdamisel toimuvat reaktsiooni ning ioonvedeliku ja kaaslahusti rolli selles. Töö teises osas kirjeldatakse kasutatud materjale ja tsellulooslauraadi sünteesi protseduuri ning analüüsi meetodeid.

Töö kolmandas osas antakse ülevaade tulemustest. Tulemustest selgus, et reaktsioonisegu eeltötlus soodustab reaktsiooni toimumist ning saadakse suurema asendusastmega produkt kui eeltötlust mitte kasutades.

Töö potentsiaalne jätk on kasutada ümberesterdamisel vertikaalset ekstruuderit või katalüsaatorit, et saada veelgi suurema asendusastmega tselluloosester. Samuti pakub huvi tselluloosestri sünteesimine reaktiivsel ekstrusioonil suuremas mahus.

1. TEOREETILINE TAUST

1.1 Bioplastid [1]

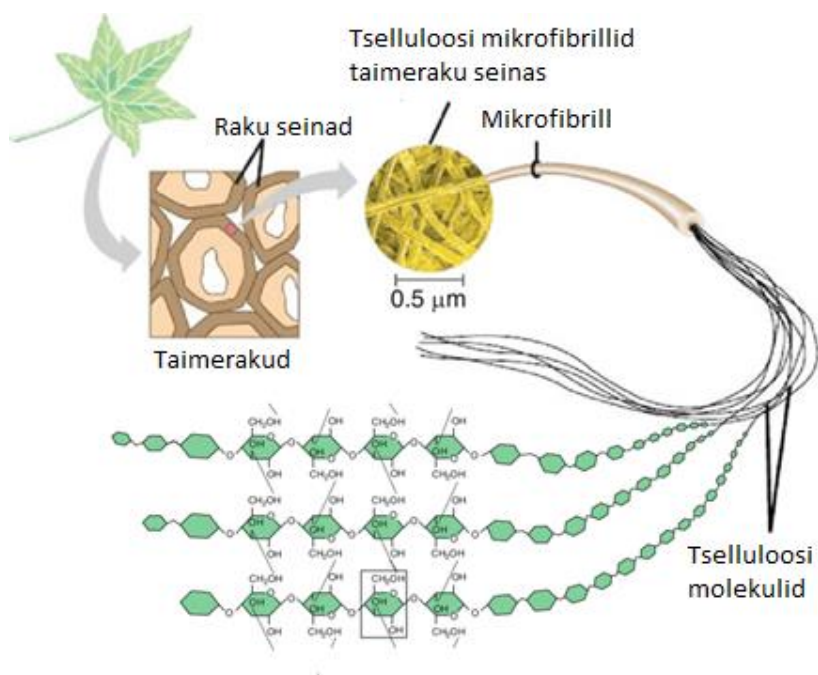
Traditsiooniliste plastmaterjalide keskkonnasõbralikumaks alternatiiviks peetakse sageli bioplaste. Terminit bioplast kasutatakse mitmes tähenduses – sellega võidakse viidata biomassist valmistatud plastile; biolagunevale plastile; läbi bioloogilise protsessi valmistatavale plastile või eelmainitu kombinatsioonile. Aastane bioplastide tootmiskaht on ca 2 miljonit tonni. Võrdluseks – fossiilsest toormest plaste toodetakse aastas ca 380 miljonit tonni [2], [3].

Bioplastide tootmiseks kasutatakse nii esimese kui teise generatsiooni toorainet. Esimesse generatsiooni kuuluvad kergesti fermenteeritavad suhkrud, mida saadakse söödavatest taimedest nagu mais või suhkruroog, ning söödavad õlid. Esimese generatsiooni toorainest plastide tootmine on vastuoluline, kuna tekib selge konkurents toidu tootmisega. Seega on mõttekam toota plaste teise generatsiooni toorainest nagu põllumajandus- ja toidujäätmetest, mis ei konkureeri toiduga. Tselluloos kui maailma levinuim biopolümeer kuulub teise generatsiooni tooraine hulka ja on niisiis potentsiaalne toormaterjal väikese keskkonnajalajäljega bioplastide tootmiseks.

Juba praegu on olemas biopõhine alternatiiv kõigile traditsioonilistele plastidele, ent nende tootmine toimub enamasti vaid väikesel skaalal ning on kallis. Seega on plastitööstuse keskkonnajalajälje vähendamiseks vajalik välja töötada tootmisprotsessid, mis võimaldaksid taastuvat tooret efektiivselt ja keskkonnasõbralikult vajalikuks tooteks vormida. Väärib märkimist, et ainuüksi taastuva tooraine kasutamine ei taga väiksemat jalajälge kui tavalistel plastidel. Oluline on analüüsida kogu toote elutsüklit alates toorme hankimisest kuni jäätme muutmiseni ning pöörata keskkonnamõju vähendamisele tähelepanu kõigis etappides.

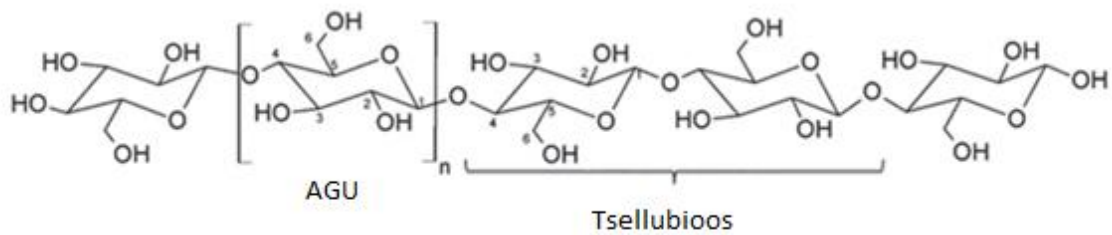
1.2 Tselluloos

Tselluloos on kõige levinum looduslik polümeer. See on peamine komponent taimede rakuseinas. Joonisel 1.1 on kujutatud tselluloosi taimerakus: tselluloosi molekulid moodustavad mikrofibrille, mis omakorda moodustavad tselluloosi kiud. [4]



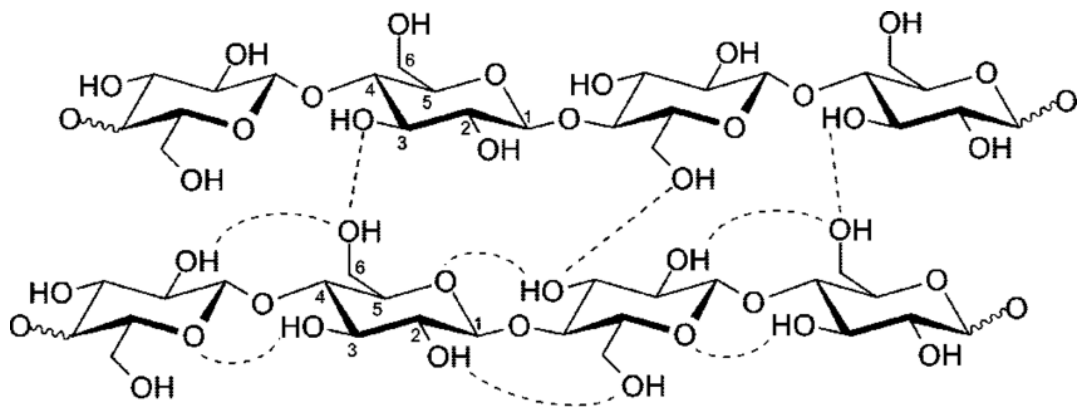
Joonis 1.1 Tselluloos taimerakus [5]

Tselluloos on kristalliline lineaarne polüsahhariid, mis koosneb korduvatest d-glükopüraanoosi jääkidest, mis on omavahel ühendatud β -(1-4)-glükosiidsidemega [5]. Tselluloosi merides, anhüdroglükoosi ühikutes (ing k tuletatud lühendina AGU) on kolm hüdroksüülrühma – primaarne 6. süsiniku juures ning sekundaarsed 2. ja 3. süsiniku juures [6]. Hüdroksüülrühmad on võimelised reageerima kui alkoholid, näiteks moodustama estreid ja eetreid ning oksüdeeruma. Joonisel 1.2 on toodud tselluloosi molekuli struktuur. Kahest üksteise suhtes 180° pööratud AGU-st moodustub tsellubioos [7].



Joonis 1.2 Tselluloosi molekuli struktuur [8]

Tänu hüdroksüülrühmadele suudab tselluloos moodustada tugevaid molekulisisesid ja molekulidevahelisi vesiniksidemeid, mis mõjutavad olulisel määral tselluloosi omadusi [6]. Tselluloos pole termiliselt töödeldav, sest see degradeerub kuumuse mõjul enne, kui muutub voolavaks [9]. Lisaks ei lahustu tselluloos tavalistes lahustites, nagu näiteks vees [10]. Enamik levinumaid tselluloosi lahusteid, nagu N,N-dimetüülsetamiid-litiumkloriid (DMAc-LiCl), dimetüülsulfoxiid-tetrabutüülammooniumfluoriid (DMSO-TBAF) ja 4-metüülmorfoliin-4-oksiid (NMMO), on toksilised, kahjulikud ja/või pole neid võimalik taaskasutada [10]. Tselluloosi lahustuvuse ja töödeldavuse parendamiseks tuleb modifitseerida hüdroksüülrühmi, et lõhkuda tugev vesiniksidemete võrgustik [6]. Tselluloosi vesiniksidemete võrgustik on näidatud joonisel 1.3.



Joonis 1.3 Vesiniksidemete võrgustik tselluloosis [7]

1.3 Tselluloosestrite tööstuslik tootmine

Tuntumad tselluloosi derivaadid on tselluloosestrid ja -eetrid. Tööstuslikult toodetakse tselluloosestreid reaktsiooni käigus, kus tselluloos reageerib karboksüülhappe anhüdriidiga, moodustades estri. Sel meetodil suudetakse toota teatud tselluloosestreid (tselluloosatsetaat, tselluloosatsetaatftalaat, tselluloosatsetaatbutüraat), kuna reaktsiooni toimumist limiteerib anhüdriidi reaktiivsus: kõik anhüdriidid pole piisavalt reaktiivsed, et neid oleks võimalik sel viisil tselluloosestrite tootmiseks kasutada. Samuti pole sel meetodil võimalik toota estreid, mille ahelas on rohkem kui neli süsinikku. Ent on näidatud, et tselluloosestritel, mille asendusrühmas on 6 või rohkem süsiniku aatomit, on head mehaanilised ja barjääriomadused, mispärast saaks just neid kasutada bioplastist kilede, pinnakatete ja pakendite tootmiseks. [11], [12], [13], [14], [6]

Ühe tuntuma tselluloosestri, tselluloosatsetaadi tööstuslik tootmine toimub enamasti etaanhappe või etaanhappe ja mineraalhappe (tavaliselt väävelhappe) segu katalüüsil (katalüsaatori mass 2-15% tselluloosi massist). Pärast esialgset töötlemist katalüsaatoriga, mille käigus tselluloos pundub, viiakse läbi tselluloosi reaktsioon happeanhüdriidiga, mida on 10-40% rohkem kui tselluloosi. Reaktsiooni toimumiseks kulub 1 tund või rohkem. [6]

Siit lähtub, et tselluloosestrite tööstuslikul tootmisel on hetkel mitmeid piiranguid: suurtes kogustes suudetakse toota vaid teatud tselluloosestreid, reaktsiooni läbiviimiseks vajatakse suures koguses reagente, reaktsiooniaeg on pikk ning kasutatakse väävelhapet, mis on tugevalt oksüdeeriv kemikaal.

1.4 Tselluloosi loodussõbralik modifitseerimine

Võrdlemisi uus meetod tselluloosestrite saamiseks on tselluloosi ümberesterdamine reaktiivsel ekstrusioonil ioonvedeliku keskkonnas. Ekstrusioon on protsess, kus töödeldav materjal viiakse kõrge temperatuuri mõjul sulasse olekusse ja surutakse läbi mingi kindla suurusega ava [15]. Antud töös kasutatakse kaheteolist segamiskstruuderit (Haake MiniCTW, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA), millel on materjali tagasisöötmisskanal, mis võimaldab kontrollida materjali ekstruuderis

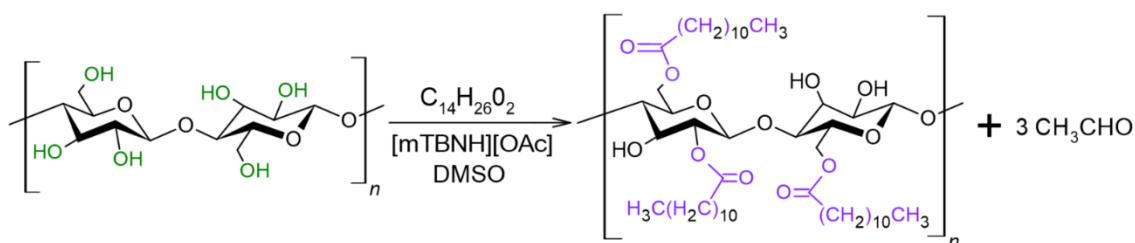
viibimise aega ehk reaktsiooniaega. Tööstuslikel ekstruuderitel materjali tagasisöötmisskanalit enamasti pole ning reaktsiooniaeg sõltub ekstruuderi pikkusest ja kruvide pöörlemise kiirusest.

Ekstruuderi kruvide pöörlemisel tekkivad mehaanilised jõud aitavad kaasa tselluloosi kiulise struktuuri lõhkumisele ja vesiniksidemete võrgustiku katkemisele, mis soodustab reaktsiooni toimumist. Samuti aitab kruvide pöörlemine kaasa, et modifitseeriv aine jõuaks tselluloosi molekulini. On näidatud, et reaktiivsel ekstrusioonil on võimalik lühikese aja jooksul edukalt sünteesida erineva asendusastmega tselluloosestreid. Kuna reaktsioonisegu viibib ekstruuderis lühikest aega (enamasti kuni 10 minutit), ei toimu tselluloosi depolümeerisatsiooni nii suurel määral või üldse kui tselluloosi esterdamisel reaktoris, kus reaktsioonisegu viibib tavaliselt mitmeid tunde. [16], [17]

Reaktiivsel ekstrusioonil on võimalik sünteesida ka pika ahelaga tselluloosestreid, samuti on võimalik ekstrusiooniprotsessi muutes kontrollida, millise asendusastmega produkt saadakse [10].

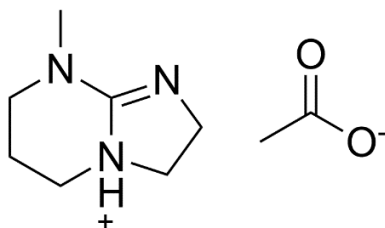
1.4.1 Tselluloosi ümberesterdamine

Antud töös viiakse läbi reaktsioon, kus tselluloos reageerib vinüülestriga ja moodustub uus esterside, st toimub ümberesterdamine. Vesinik tselluloosi hüdroksüülrühmas asendatakse laurüülrühmaga ($C_{12}H_{23}O$). Joonisel 1.4 on kujutatud ümberesterdamise reaktsioon.

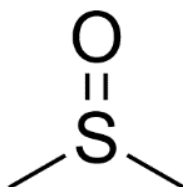


Joonis 1.4 Tselluloosi ümberesterdamise reaktsioon. Rohelise värviga on tähistatud tselluloosi hüdroksüülrühmad, mis potentsiaalselt võiksid estriga reageerida. Lilla värviga on tähistatud uus esterside ja laurüülrühm, mis on asendanud vesiniku tselluloosi hüdroksüülrühmas.

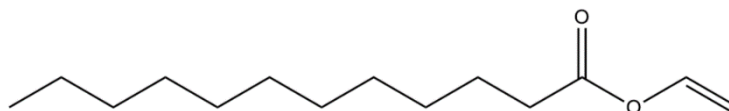
Antud töös kasutatakse tselluloosi lahustamiseks ja reaktsiooni katalüüsiks ionvedelikku [mTBNH][OAc] (joonisel 1.5) ning dimetüülsulfoksiidi (joonisel 1.6). Estersideme moodustab tselluloosiga vinüüllauraat (joonisel 1.7).



Joonis 1.5 Ionvedelik 5-metüül-1,5,7-triaso-bitsüklo[4.3.0]non-6-eeniumatsetaat ([mTBNH][OAc])



Joonis 1.6 Dimetüülsulfoksiid (CH₃)₂SO



Joonis 1.7 Vinüüllauraat C₁₄H₂₆O₂

Tselluloosi esterdamise puhul on tähtis hüdroksüülrühmade asendusaste. Asendusaste viitab sellele, mitu hüdroksüülrühma tselluloosi meeris on asendatud laurüülrühmaga. Asendusaste on vahemikus 0-3, sest ühes tselluloosi meeris on kolm hüdroksüülrühma. [18]

Tselluloosi derivaatide omadused sõltuvad asendusastmest. Milotskyi et al. on leidnud, et mida suurem on asendusaste, seda parem on modifitseeritud tselluloosi termiline stabiilsus, mis muudab selle paremini töödeldavaks. Modifitseeritud tselluloosi

klaasisiirde temperatuur väheneb asendusastme suurenedes. Milotsky et al. katsetes leiti, et suure asendusastmega tsellulooslauraati on võimalik töödelda ekstrusiooni teel plastifikaatoreid lisamata. [16]

See näitab, et modifitseeritud termoplastsel tselluloosil on potentsiaali asendamaks taastumatust toorainest plaste, sest ekstrusioon on üks levinumaid plastitehnoloogias kasutatavaid töötlemismeetodeid.

1.4.2 Ioonvedelikud

Ioonvedelikud on soolad, mille sulamistemperatuur on alla 100 °C [19]. Need võivad sisaldada nii orgaanilisi kui anorgaanilisi ioone, seejuures üht või mitut katiooni ja aniooni [20].

Ioonvedelikud on efektiivsed tselluloosi lahustid, käitudes samaaegselt ka katalüsaatorina termoplastsete tselluloosi derivaatide valmistamisel, näiteks esterdamisel [16], [21], [22]. Tselluloosi hästi lahustava ioonvedeliku anioonil peab olema hea vesiniksidemete aktsepteerimise võime [23]. On leitud, et ioonvedeliku imidasooliumatsetaadi ([Emim][OAc]) ja tselluloosi vaheline vastastikmõju on tugevam kui tselluloosi intermolekulaarsed (st molekulidevahelised) sidemed, mistõttu moodustuvad vesiniksidemed tselluloosi ning ioonvedeliku atsetaatiooni vahel, mis lahustab tselluloosi [24].

Ioonvedelikke nimetatakse sageli „rohelisteks“ lahustiteks, sest neid on võimalik kasutada keemilistes reaktsioonides lenduvate orgaaniliste ühendite asemel, mis kujutavad ohtu nii keskkonnale kui inimese tervisele. Ioonvedelike eeliseks traditsiooniliste lahustite ees peetakse nende head termilist ja keemilist stabiilsust, väga madalat aururõhku, mittesüttivust ja võimet seguneda mitmesuguste lahustitega [19]. Küll aga ei saa neid täiesti „rohelisteks“ lahustiteks pidada, kuna tekib küsimusi seoses nende toksilisuse, biolagunemise, taaskasutamise ja sünteesiprotsessi keskkonnasõbralikkuse kohta. Mõnel juhul kulub ioonvedelike sünteesiks suures koguses kemikaale ja energiat, millega kaasneb ka märkimisväärne kogus jäätmeid [25]. Ioonvedelike keskkonnamõju laiapõhjaliseks hindamiseks tuleks koostada

elutsüklianalüüs. Teadaolevalt pole selles töös kasutatava ioonvedeliku [mTBNH][OAc] kohta sellist uurimust veel tehtud.

1.4.3 Kaaslahusti

Lisaks ioonvedelikule kasutatakse tselluloosi ümberesterdamisel sageli kaaslahustina dimetüülsulfoksiidi (DMSO) [16], [10], [26]. DMSO on tuntud tselluloosi lahusti, mida kasutatakse nii iseseisvalt kui kombineerituna teiste lahustitega. See on aprotoonne lahusti (ei loovuta lahuse keskkonda prootonit), mis käitub vesiniksideme aktseptorina. Selle omaduse tõttu suudab DMSO lõhkuda tselluloosi vesiniksidemete võrgustiku ja polümeeri lahustada. [17], [27]

DMSO-d kasutatakse koos ioonvedelikega tselluloosi ümberesterdamisel, sest see kiirendab tselluloosi lahustumist ja vähendab lahuse viskoossust [26]. DMSO ja ioonvedeliku segu on efektiivsem tselluloosi lahusti kui vaid ioonvedelik [27]. Lisaks suurendab DMSO lisamine tselluloosi esterdamise efektiivsust, st saadakse suurema asendusastmega produkt, kuna DMSO aitab kaasa ioonvedeliku reaktsiooni katalüüsivale toimele [16], [28]. Arvatakse, et DMSO vähendab vastastikmõju ioonvedeliku katiooni ja tselluloosi hüdroksüülrühmade vahel, vähendades seeläbi steerilist takistust ja suurendades asendusreaktsiooni toimumise efektiivsust [21]. Kasutades DMSO ja ioonvedeliku segu, väheneb tselluloosi lahustamiseks vajamineva ioonvedeliku kogus, mis vähendab ühteaegu nii protsessi maksumust kui keskkonnamõju, sest ioonvedelikud on kallid ja nende süntees energiamahukas [10], [28].

DMSO-d peetakse võrdlemisi ohutuks lahustiks ($LD_{50,rott} = 40\ 000$ mg/kg). LD_{50} iseloomustab keskmist surmavat annust ehk minimaalset annust, mis on surmav pooltele isenditele testpopulatsioonist. LD_{50} väljendatakse aine kaaluna katselooma kaalu kohta. Võrdluseks: 100% etanooli $LD_{50,rott} = 10\ 600$ – $15\ 010$ mg/kg [29].

1.4.4 Vinüülestrid

Antud uurimistöös kasutatakse tselluloosi esterdamiseks vinüüllauraati ($C_{14}H_{26}O_2$). Vinüüllauraat reageerib tselluloosi hüdroksüülrühmadega, moodustub esterside. Vinüülestreid on otstarbekas tselluloosi esterdamisel kasutada, sest sel juhul saadakse kõrvalproduktina atsetaldehyüd ehk etanaal, mida on lihtne reaktsioonikeskkonnast eemaldada [30]. Väärub märkimist, et atsetaldehyüd on kantserogeenne aine, mistõttu tuleks tselluloosestrite tootmisel sellega seotud riske analüüsida ja maandada [31].

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Kasutatud materjalide ja meetodite kirjeldus

2.1.1 Reaktsioonisegude ettevalmistamine ekstrusiooniks

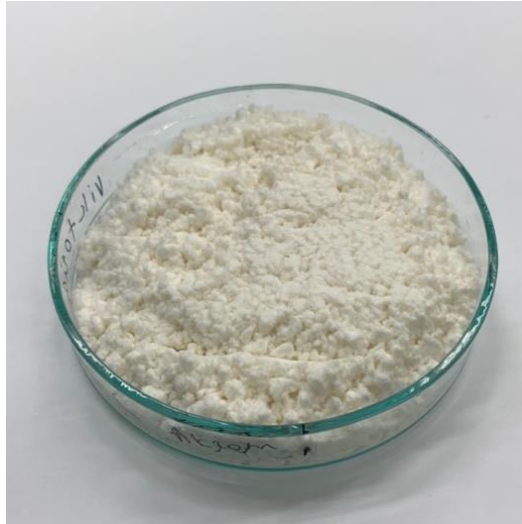
Reaktsioonisegude ettevalmistamisel kasutati järgnevaid aineid:

- Mikrokristalliline α -tselluloos (MCC) – Carl Roth, CAS nr 9004-34-6, tihedus 1.5g/cm^3
- Ioonvedelik 5-metüül-1,5,7-triaso-bitsüklo[4.3.0]non-6-eeniumatsetaat ([mTBNH][OAc]) – Lioutin Group OY, $\geq 98,0\%$
- dimetüülsulfoksiid (DMSO) – Fisher Chemical, 99,9%, CAS nr 67-68-5
- vinüüllauraat (VL) – Wacker Chemie AG, $\geq 98,0\%$, CAS nr 2146-71-6

Kõigepealt kuivatati tselluloosi vaakumahjus 24 h temperatuuril $105\text{ }^\circ\text{C}$, et eemaldada üleliigne niiskus. Pärast kuivatamist hoiustati tselluloosi kindakapis (vt Joonis 2.1), kus hapnikusisaldus oli alla 1%. Kuivatatud tselluloos on Joonis 2.2.



Joonis 2.1 Kindakapp



Joonis 2.2 Mikrokristalliline tselluloos

Optimaalseimate reaktsioonisegu eeltötluse tingimuste leidmiseks valmistati 16 erinevat reaktsioonisegu. Eeltötluse tingimused, mida uuriti, olid eelhoiustamise aeg ja temperatuur ning komponentide reaktsioonisegusse lisamise aeg (edaspidi nimetatud ka segu koostiseks). Kõik reaktsioonisegud valmistati ette kindakapis lämmastiku keskkonnas.

Kõik reaktsioonisegud sisaldasid tselluloosi, lahustit ([mTBNH][OAc]) ja esterdamise reagenti (VL). 10 segu sisaldasid lisaks lahustile ka kaaslahustit (DMSO). [mTBNH][OAc] ja DMSO suhe reaktsioonisegus oli seega 1:1 või 1:0. Kõik reaktsioonisegud kaalusid 10 g. Vinüüllauraadi ja tselluloosi meeri, anhüdroglükoosi (AGU) molaarne suhe oli kõigis segudes 1,5:1. Seega maksimaalne saavutatav tsellulooslauraadi asendusaste oli 1,5. Reaktsioonisegu koostis on näidatud Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Reaktsioonisegu koostis

Aine	Kaal (g)
MCC	1,96
[mTBNH][OAc] : DMSO	3,92 (1:1 või 1:0)
VL	4,12
Kokku	10

Komponendid segati kokku kaaluklaasides kindakapis. Seejärel hoiustati reaktsioonisegusid enne ekstrusiooni erineva ajaperioodi jooksul ja erinevatel temperatuuridel. Toatemperatuuril hoitud segusid hoiustati kindakapis, kõrgemal

temperatuuril eeltöötlust viidi läbi ahjus õhu juuresolekul. on toodud segude hoiustamise ajad ja temperatuurid. Toatemperatuuril hoitud segusid hoiustati kindakapis, kõrgemal temperatuuril eeltöötlust viidi läbi ahjus õhu juuresolekul.

Tabel 2.2 Reaktsioonisegude eelhoiustamise tingimused: temperatuur ja aeg

Hoiustamise aeg	Hoiustamise temperatuur
1 nädal	toatemperatuur (RT)
20 h	40 °C
12 h	60 °C
4 h	80 °C

Lisaks eelhoiustamise aja ja temperatuuri mõjule uuriti, kuidas mõjutab reaktsiooni efektiivsust VL ja DMSO segusse lisamise aeg. DMSO ja VL lisati segusse kas enne hoiustamist või vahetult enne ekstrusiooni. [mTBNH][OAc] ja MCC lisati alati enne hoiustamist. Võimalikke kombinatsioone, kuidas komponente segusse lisati, kirjeldab Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Komponentide segusse lisamise aeg. „x“ tähistab komponendi lisamist segusse. Hall värv näitab, et sellist komponenti antud ajal segusse ei lisatud.

variant	[mTBNH][OAc]: DMSO	lisati enne hoiustamist				lisati vahetult enne ekstrusiooni	
		[mTBNH][OAc]	MCC	DMSO	VL	DMSO	VL
1.	1:0	x	x		x		
2.	1:0	x	x				x
3.	1:1	x	x	x	x		
4.	1:1	x	x			x	x
5.	1:1	x	x		x	x	

Joonis 2.33 ja 2.4 on näidatud vastavalt reaktsioonisegu kaaluklaasis enne hoiustamist ning pärast hoiustamist.

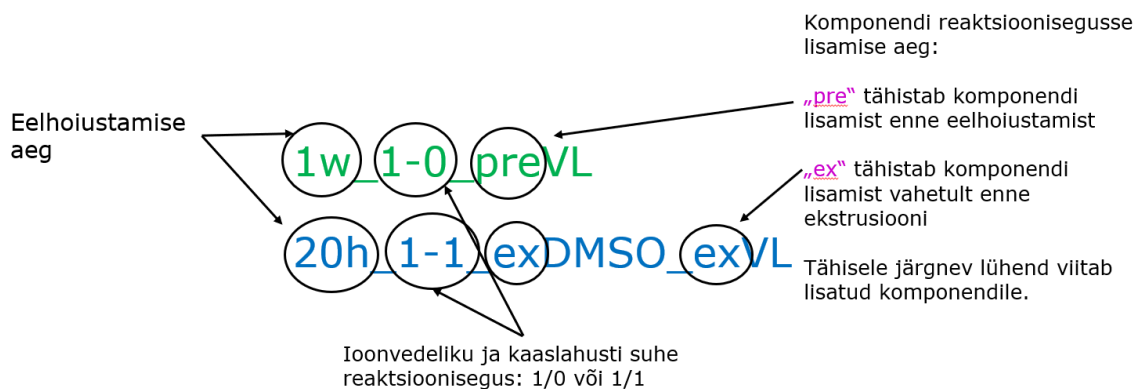


Joonis 2.3 Reaktsioonisegud enne hoiustamist



Joonis 2.4 Reaktsioonisegu pärast hoiustamist 20 h 40°C ahjus

Tsellulooslauraadi näidiseid nimetatakse katsetulemuste kirjeldamisel reaktsioonisegu valmistamise ja eelhoiustamise tingimuste järgi **Tõrge! Ei leia viiteallikat.** näidatud skeemi kohaselt. Nimetused ei kajasta nimetuse lühendamise eesmärgil hoiustamise temperatuuri, kuna hoiustamise ajale vastas alati kindel hoiustamise temperatuur. Hoiustamise ajale vastavad temperatuurid on toodud **Tõrge! Ei leia viiteallikat..**



Joonis 2.5 Proovide nimetamise skeem

2.1.2 Reaktiivne ekstrusioon

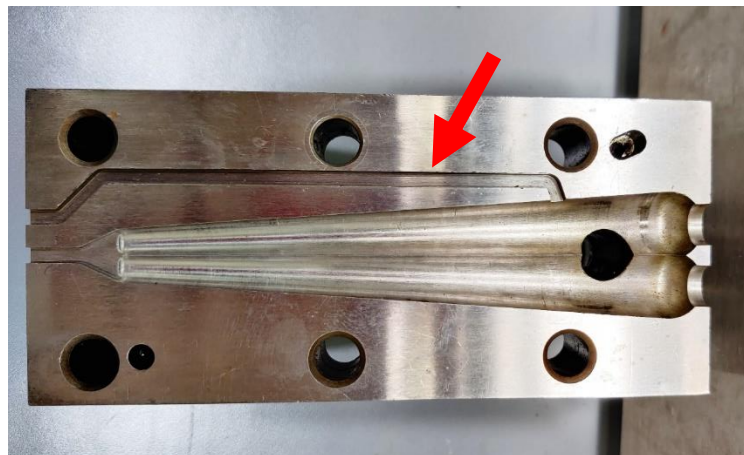
Pärast eelhoiustamist ekstrudeeriti reaktsioonisegusid kaheteolises segamiskstruuderis Haake MiniCTW, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA (vt Joonis 2.66, joonis 2.7 ja joonis 2.8). Sellel segamiskstruuderil on materjali tagasisöötmisskanal, tänu millele saab paremini kontrollida materjali ekstruuderis viibimise aega.



Joonis 2.6 Projektis kasutatav kaheteoline segamiskstruuder Haake MiniCTW



Joonis 2.7 Kaheteoline segamisekstruuder, nähtaval kruvid



Joonis 2.8 Ekstruuder, punase noolega on näidatud materjali tagasisöötmisskanal

Reaktiivse ekstrusiooni aeg oli 3 minutit ja temperatuur 120 °C. Ekstrusiooni tingimused olid kõigi segude puhul samad. Reaktsiooniaeg ekstruuderis on antud töös just kolm minutit, kuna selline ajavahemik on tavaline tööstuslikel ekstruuderitel. Niisiis ongi tsellulooslauraadi tootmiskahtude suurendamiseks vajalik uurida reaktsiooni efektiivsust just sellises ajavahemikus.

Segu sisestati kaheteolisse segamisekstruuderisse, kui masin oli saavutanud soovitud temperatuuri. Segu sisestamiseks kulus keskmiselt 2-4 minutit. Proovi sisestamise ajal

oli kruvide pöörlemise kiirus madalam (30 p/min), et ühtlustada reaktsiooniaega. Kui kogu reaktsioonisegu oli sisestatud, tõsteti kiirus 60 p/min. Pärast 3 minuti möödumist avati suuline ja koguti materjal (vt joonis 2.9). Vajadusel tõsteti kruvide pöörlemise kiirust 100 p/min, et rohkem materjali ekstruuderist väljuks.



Joonis 2.9 Materjali väljumine segamisekstruuderist

Ekstruuderi sisse jäänud jäägid koguti, et neist eraldada ionvedelik taaskasutamiseks (vt joonis 2.10). Selles lõputöös ionvedeliku taaskasutamist ei käsitleta.



Joonis 2.10 Reaktiivse ekstrusiooni käigus tekkinud jäägid

2.1.3 Proovide töötlemine pärast reaktiivset ekstrusiooni

Pärast reaktiivset ekstrusiooni pesti proove etanoolis, et eemaldada lahustite ja VL jäägid. Selleks asetati materjal koos u 200 ml etanooliga koonilisse kolbi ning segati magnetsegaja abil 1 h toatemperatuuril. Proove pesti sel viisil 1-2 korda, seejärel kuivatati proovid vaakumahjus temperatuuril 70 °C 24 h vältel. Pärast kuivatamist proovid jahvatati ja pesti uuesti etanoolis 1-3 korda, kuni pesuvedelik jäi värvituks. Pesuvedelik koguti, et sellest eraldada ionvedelik taaskasutamiseks. Ioonvedeliku taaskasutamist selles töös ei käsitleta. Joonis 2.111 illustreerib pesemise protseduuri. Jahvatatud ja pestud proov on näidatud Joonis 2.122.



Joonis 2.11 Proovide pesemine pärast ekstrusiooni



Joonis 2.12 Jahvatatud proov pärast etanoolis pesemist ja kuivatamist

2.2 Proovide analüüsimise meetodid

2.2.1 FTIR

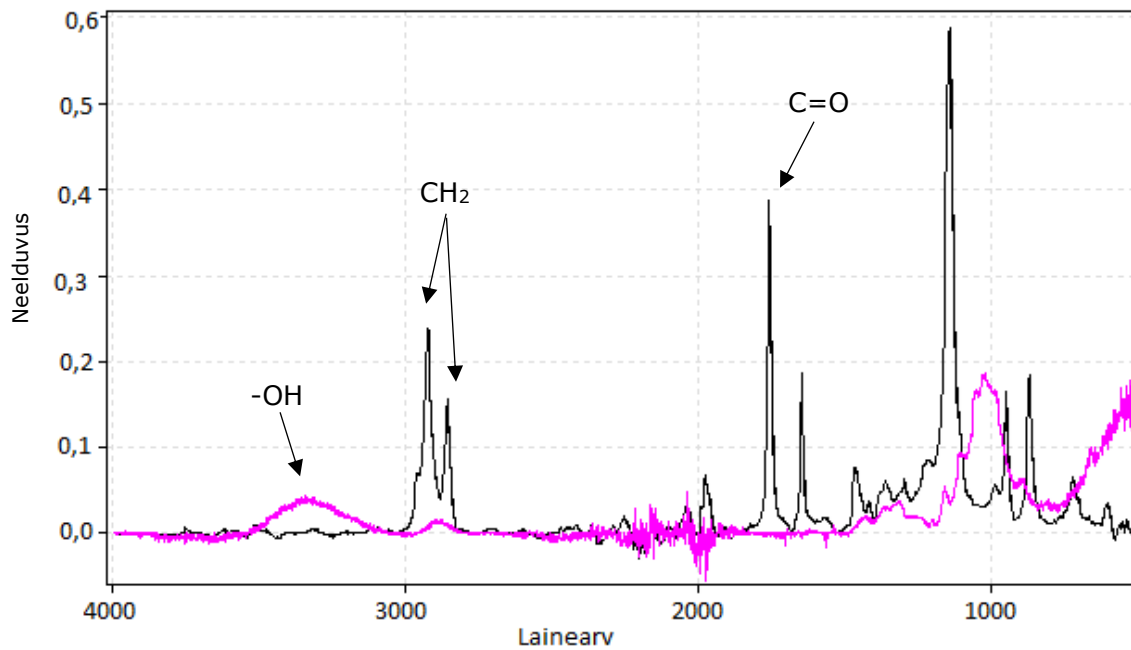
Fourier'i transformatsiooniga infrapunaspetskroopia (FTIR) kasutatakse aine koostise määramiseks. FTIR põhineb infrapuna kiirguse iseloomulikus neeldumises erinevates keemilistes sidemetes [32]. Antud töös kasutati FTIR-analüüsi teostamiseks spektromeetrit Interspec 200-X (Interspectrum) (joonis 2.13).



Joonis 2.13 Töös kasutatud spektromeeter Interspec 200-X (Interspectrum)

Vinüüllauraadi FTIR spektrile on iseloomulikud kaks piiki piirkonnas $2850\text{--}2924\text{ cm}^{-1}$, mis viitavad metüleenrühma ($-\text{CH}_2-$) asümmeetrilisele ja sümmeetrilisele valentsvõnkumisele, ning karbonüülrühmale ($-\text{C}=\text{O}$) viitav piik piirkonnas 1740 cm^{-1} [26]. Tselluloosi spektril nendes piirkondades märgatavaid piike pole, niisiis näitab sünteetis materjali spektris antud piikide ilmumine, et reaktsioon on toimunud ja moodustunud on tsellulooslauraat. Tselluloosi FTIR spektrile on iseloomulik kumerus piirkonnas $3280\text{--}3410\text{ cm}^{-1}$, mis viitab hüdroksüülrühmale ($-\text{OH}$), mis säilib tsellulooslauraadi spektris [17].

FTIR spektrite tõlgendamist antud uurimistöös kontekstis ilmestab joonis 2.14.







Joonis 2.14 FTIR spektri tõlgendus. Spektrid joonisel: MCC, VL

2.2.2 Lahustuvuse katse

Lahustuvuse katses hinnati saadud tsellulooslauraadi lahustuvust erinevates orgaanilistes lahustites. Selleks lisati ca 0,02 g materjali ja ca 2,5 ml lahustit kaaluklaasi ning segati magnetsegaja abil 24 h toatemperatuuril. Lahustuvust hinnati visuaalselt skaala abil, mis on toodud tabelis 2.4.

Proovide lahustumist katsetati dimetüülsulfoksiidis, püridiinis, kloroformis, 1,2-dikloroetaanis, tetrahüdrofuraanis, dimetüülformamiidis (DMF) ja dimetüülatssetamiidis (DMA).

Tabel 2.4 Lahustuvuse visuaalse hindamise skaala

Skaala	Lahustuvus	Näidis
-	Proov ei lahustunud	
+	Pinna pundumine	
++	Osaline lahustumine	
+++	Täielik lahustumine	

2.2.3 TMR

Tuumamagnetresonantsspektroskoopia (TMR) analüüs valmistatud tsellulooslauraadi proovidele tehti Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis. Analüüsimiseks kasutati Bruker AVANCE-II spektromeetrit. Mõõdeti ^{13}C isotoobi *magic-angle* spektrit. *Magic angle*'i meetodi kasutamine tähendab, et proov pannakse pöörlema $54,74^\circ$ nurga all püsिमagnetvälja suhtes, mis võimaldab saada täpsemaid tulemusi [33]. Magnetinduktsioon oli 14,1 T ja pöörlemise sagedus (*spinning*) oli 12,5 kHz. Iga näidise kohta saadi kaks spektrit.

Tuumamagnetresonantsspektroskoopia analüüs tehti pestud ja jahvatatud proovidele. Analüüsimiseks kaaluti 300–500 mg võimalikult peene fraktsiooniga näidist. TMR meetodil uuriti lahustuvuse katses parimaid tulemusi andnud proove. Määrati valitud proovide asendusaste.

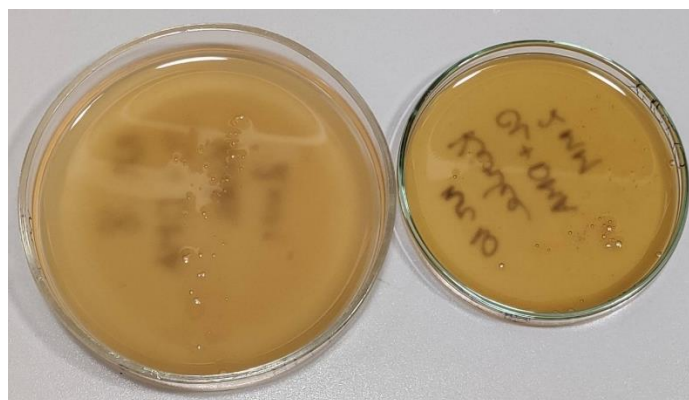
2.2.4 Reoloogiliste omaduste määramine

Reoloogiliste omaduste määramiseks valmistati sünteesitud tsellulooslauraadist kiled. Kilede valmistamiseks lahustati pestud ja jahvatatud tsellulooslauraadi näidised üleöö toatemperatuuril DMA-s (tsellulooslauraadi oli lahuses 7% massi järgi). Kui proov täielikult selle aja jooksul ei lahustunud, kuumutati lahust 60-kraadisel pliidil üleöö. Lahustunud tsellulooslauraat on joonisel 2.15.



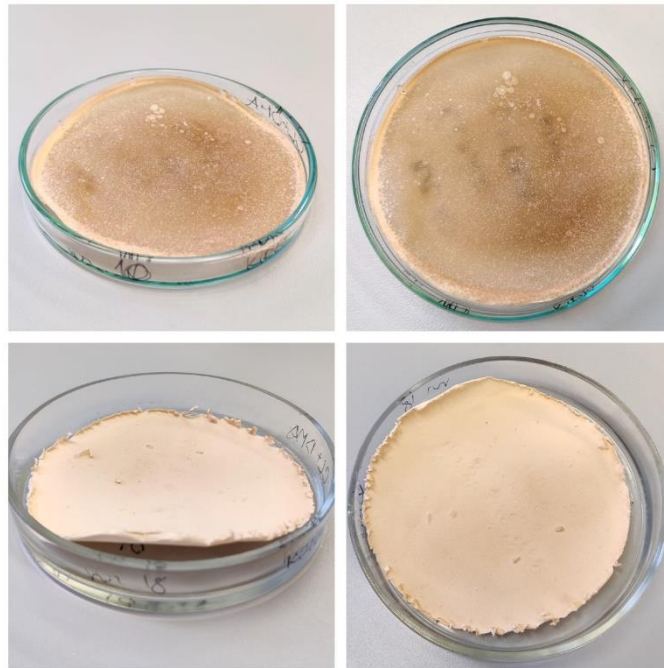
Joonis 2.15 DMA-s lahustunud tsellulooslauraat

Lahus valati Petri tassile ja jäeti kaheks kuni viieks ööpäevaks tõmbekappi, mil suurem osa lahustist aurustus (DMA keemistemperatuur on 165 °C). Lahusti aurustumisel moodustus ca 200 µm paksune kiht materjali (vt joonis 2.16).



Joonis 2.16 Petri tassile valatud lahus

Pärast lahuse aurustumist eemaldati kile Petri tassilt veevannis ning kuivatati 24 h ahjus temperatuuril 70 °C. Valmistatud kiled on joonisel 2.17.



Joonis 2.17 Tsellulooslauraadist valmistatud kiled

Reoloogilisi omadusi analüüsiti reomeetriga Anton Paar Physica MCR501. Määrati materjali sumbuustegur ja kompleksne viskoossus. Sumbuvustegur ($\tan(\delta)$) kirjeldab materjali täielikult elastse ja täielikult viskoosse käitumise vahetõrku. Täielikult elastse materjali puhul on sumbuusteguri väärtus 0, täielikult viskoosse käitumise puhul läheneb sumbuustegur lõpmatusse. Kompleksne viskoossus (η^*) on kompleksse nihkemooduli (G^*) ja ringsageduse (ω) jagatis ($\eta^*=G^*/\omega$). Kompleksne nihkemoodul kirjeldab materjali viskoelastset käitumist. [34]

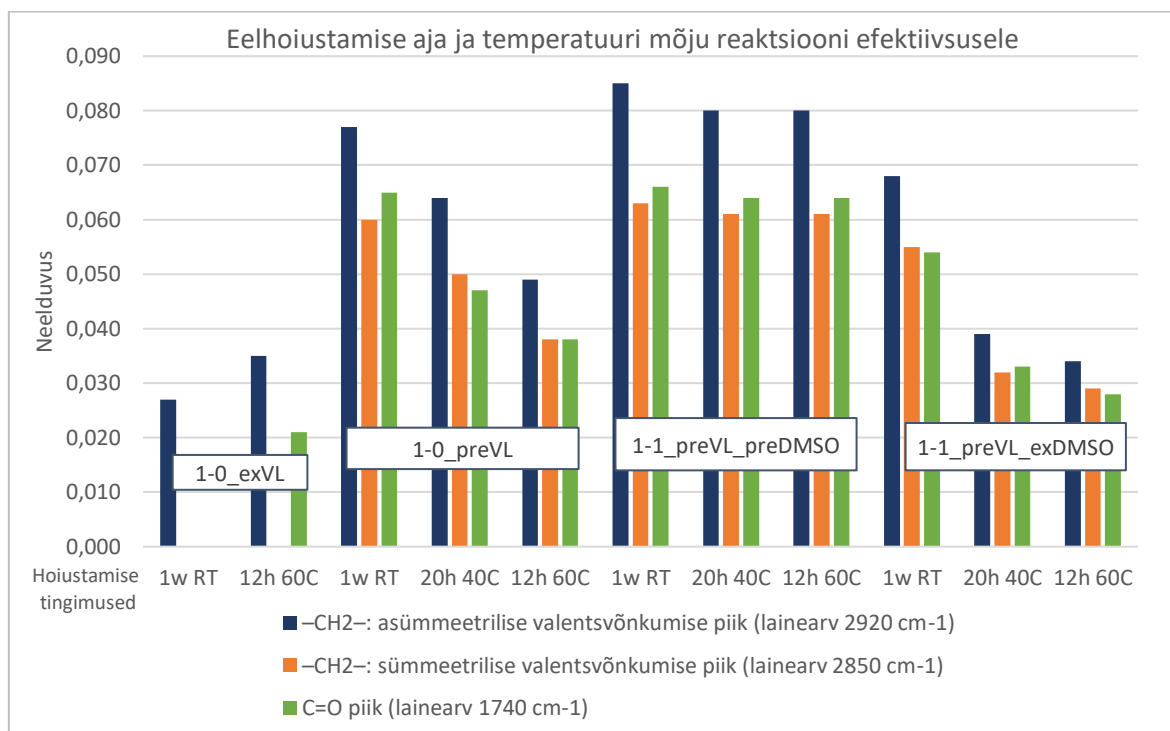
Sünteesitud tsellulooslauraadi sumbuustegurit ja kompleksset viskoossust võrreldi tselluloosatsetaadiga (ostetud ettevõttest Mazzuchelli) ja madaltiheda polüetüleeniga (LDPE).

3. KATSETULEMUSTE ANALÜÜS JA ARUTELU

3.1 Eelhoiustamise aja ja temperatuuri mõju reaktsiooni efektiivsusele

Eelhoiustamise aja ja temperatuuri mõju uurimiseks võrreldi proovide FTIR spektreid. FTIR tulemusi kõrvutati TMR määratud asendusastmetega.

Joonisel 3.1 on näidatud FTIR spektrite kvantitatiivse analüüsi tulemused. Kõigi proovide spektrites mõõdeti reaktsiooni toimumisele viitavate kolme iseloomuliku piigi kõrgused. FTIR-iga pole võimalik määrata täpset asendusastet, kuid piikide kõrgus annab esialgse hinnangu reaktsiooni efektiivsusest. Mida kõrgemad on otsitavad piigid, seda efektiivsem on olnud reaktsioon.



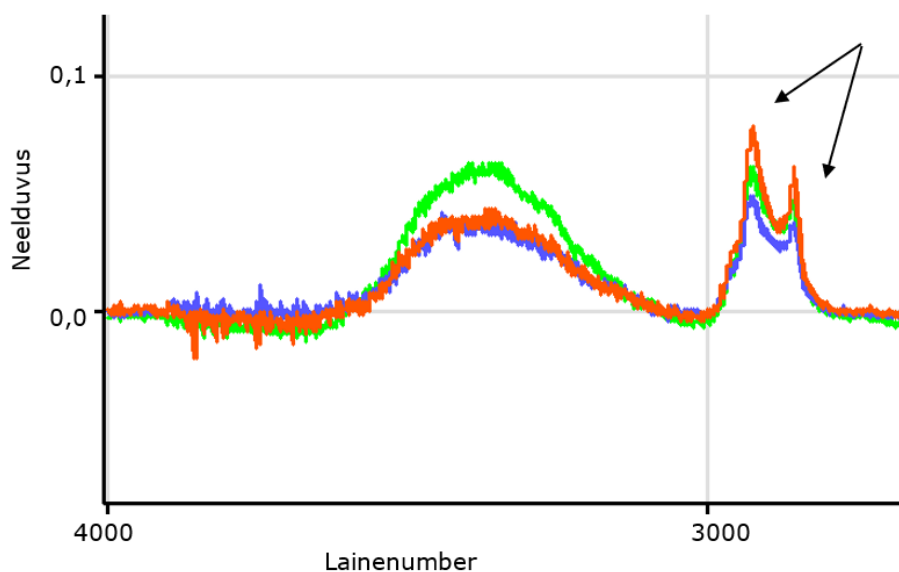
Joonis 3.1 Eelhoiustamise aja ja temperatuuri mõju reaktsiooni efektiivsusele nelja erineva reaktsioonisequents näitel: 1-0_exVL; 1-0_preVL; 1-1_preVL_preDMSO ja 1-1_preVL_exDMSO

Jooniselt 3.1 on selgelt näha, et segudes, kuhu VL lisati enne hoiustamist ning seejuures DMSO puudus või lisati alles enne ekstrusiooni (vt joonisel 3.1 1-0_preVL ja 1-1_preVL_exDMSO), avaldus seaduspära: pikem hoiustamisaeg soodustab reaktsiooni toimumist (vt ka joonis 3.2). Kui VL lisatakse segusse juba enne hoiustamist, saab reaktsioon tselluloosi ja VL vahel toimuda pikemat aega ning ümberesterdamine on efektiivsem.

Ka varasemates uuringutes on leitud, et pikem reaktsiooniaeg soodustab esterdamise reaktsiooni toimumist. Wen et al. sünteesisid vinüüllauraati reaktoris temperatuuril 120 °C ning leidsid, et kui reaktsioon kestis ühe tunni asemel kuus tundi saadi kõrgema asendusastmega produkt (asendusaste oli vastavalt 1,97 ja 2,74). Ent kui reaktsiooniaega pikendati üheksa tunnini, langes asendusaste 2,55-ni tõenäoliselt tselluloosi termilise degradatsiooni tõttu. Võib järeldada, et pikem reaktsiooniaeg soodustab kõrgema asendusastmega produkti saamist, küll aga on oluline vältida tselluloosi degradatsiooni [26]. Eelhoiustamiseks valitud temperatuurid on piisavalt madalad, et neil temperatuuridel tselluloosi degradatsiooni veel toimuma ei hakka (pürolüüsikatsetes algab tselluloosi degradatsioon u temperatuuril 315 °C).

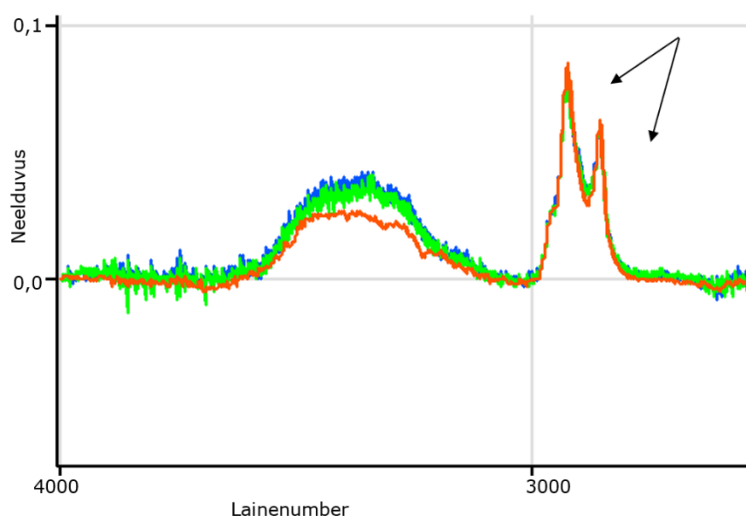
Joonistelt 3.1 ja 3.3 nähtub, et segus 1-1_preVL_preDMSO, kuhu lisati nii VL kui DMSO enne hoiustamist, olid FTIR spektri piigid võrdlemisi sarnased hoolimata hoiustamise ajast ja seejuures märksa kõrgemad kui teistel segudel. See tähendab, et DMSO lisamine suurendab reaktsiooni efektiivsust ning võimaldab lühendada eelhoiustamise aega, kui hoiustamisel rakendatakse kõrgemat temperatuuri. On leitud, et DMSO lisamine soodustab tselluloosi lahustumist ja esterdamise toimumist (vt täpsemalt peatükist 1.4.3) ning seda kinnitavad ka selles töös saadud tulemused. Kui aga hoiustamise aeg on piisavalt pikk (antud töös 1 nädal), siis ei avaldu erinevusi kaaslahustit sisaldavate ja mitte sisaldavate segude vahel: 1w_1-0_preVL ja 1w_1-1_preVL_preDMSO andsid sarnaseid tulemusi.

Segudest, kus VL lisati alles enne ekstrusiooni, ei õnnestunud võrreldavaid tulemusi saada. Graafikul on küll toodud segu 1-0_exVL tulemused, aga selle FITR spektris oli osa piikidest puudu, mis viitab sellele, et reaktsioon polnud piisavalt efektiivne, et oleks spektris kajastatud.



Joonis 3.2 FTIR spektrid. Pikem hoiustamise aeg soodustab reaktsiooni toimumist, kui VL lisatakse segusse enne hoiustamist.

Spektrid joonisel: 1w_1-0_preVL; 20h_1-0_preVL; 12h_1-0_preVL



Joonis 3.3 FITR spektrid. Hoolimata erinevatest hoiustamise tingimustest on preVL preDMSO segude spektrid sarnased.

Spektrid joonisel: 1w_1-0_preVL_preDMSO; 20h_1-0_preVL_preDMSO; 12h_1-0_preVL_preDMSO

Tabelis 3.1 on toodud TMR tulemused. Analüüsi kuut proovi, millel oli parimad tulemused lahustuvuse katses, ning määrati nende asendusaste.

Tabel 3.1 Tsellulooslauraadi asendusaste. Mida tumedam kollane värv, seda kõrgem asendusaste.

Eelhoiustamise tingimused	Segu koostis		Asendusaste (DS)
1w RT	1/0	preVL	0,414
1w RT	1/1	preVL_exDMSO	0,152
1w RT	1/1	preVL_preDMSO	0,295
20h 40 °C	1/1	preVL_preDMSO	0,438
12h 60 °C	1/1	preVL_preDMSO	0,404
4h 80 °C	1/1	preVL_preDMSO	0,432

TMR viidi läbi ainult kuue prooviga, mistõttu saab eelhoiustamistingimuste mõju reaktsioonile hinnata vaid piiratult 1-1_preVL_preDMSO segude põhjal, sest sellest segust on tulemused erinevatel hoiustamistingimustel. 20 tundi 40 °C ja 12 tundi 60 °C hoiustatud proovide asendusastmed on ligilähedased (vastavalt 0,438 ja 0,404), mis korreleerub FTIR tulemustega. Lisaks on lähedase asendusastmega (0,432) 4 h 80°C hoiustatud proov. See kinnitab FTIR tulemuste põhjal tehtud järeldust, et kui VL lisatakse reaktsioonisegusse enne hoiustamist ning segu sisaldab DMSO-d, toimub reaktsioon ka lühema eelhoiustamise korral efektiivselt, kui tõstetakse eelhoiustamise temperatuuri.

Väärrib märkimist, et vastupidiselt FTIR tulemustele on 1 nädal toatemperatuuril hoiustatud preVL_preDMSO proovi asendusaste madalam (0,295) kui sama segu lühema hoiustamisajaga proovidel. Samuti on 1w_1-1_preVL_exDMSO proovi asendusaste madal (0,152), kuigi FTIR tulemuste põhjal võiks järeldada, et selle proovi asendusaste on lähedane preVL_preDMSO segude asendusastmele. Selle nähtuse selgitamiseks ja põhjalikumate järelduste tegemiseks tuleks määrata rohkemate proovide asendusastmed ja analüüse korrata, et kontrollida tulemuste õigsust.

Sünteesitud proovide asendusastet võrreldi proovidega, millele eeltöötlust ei rakendatud (vt tabel 3.2). Sama koostisega proovidel, mida enne ekstrusiooni hoiustati toatemperatuuril vaid tund aega, oli madalam asendusaste. DMSO-d sisaldanud proovi

asendusaste oli 0,236 ja DMSO-ta proovi asendusaste oli 0,123. Võrdlus kinnitab, et eeltöötuse rakendamine võimaldab sünteesida suurema asendusastmega produkti.

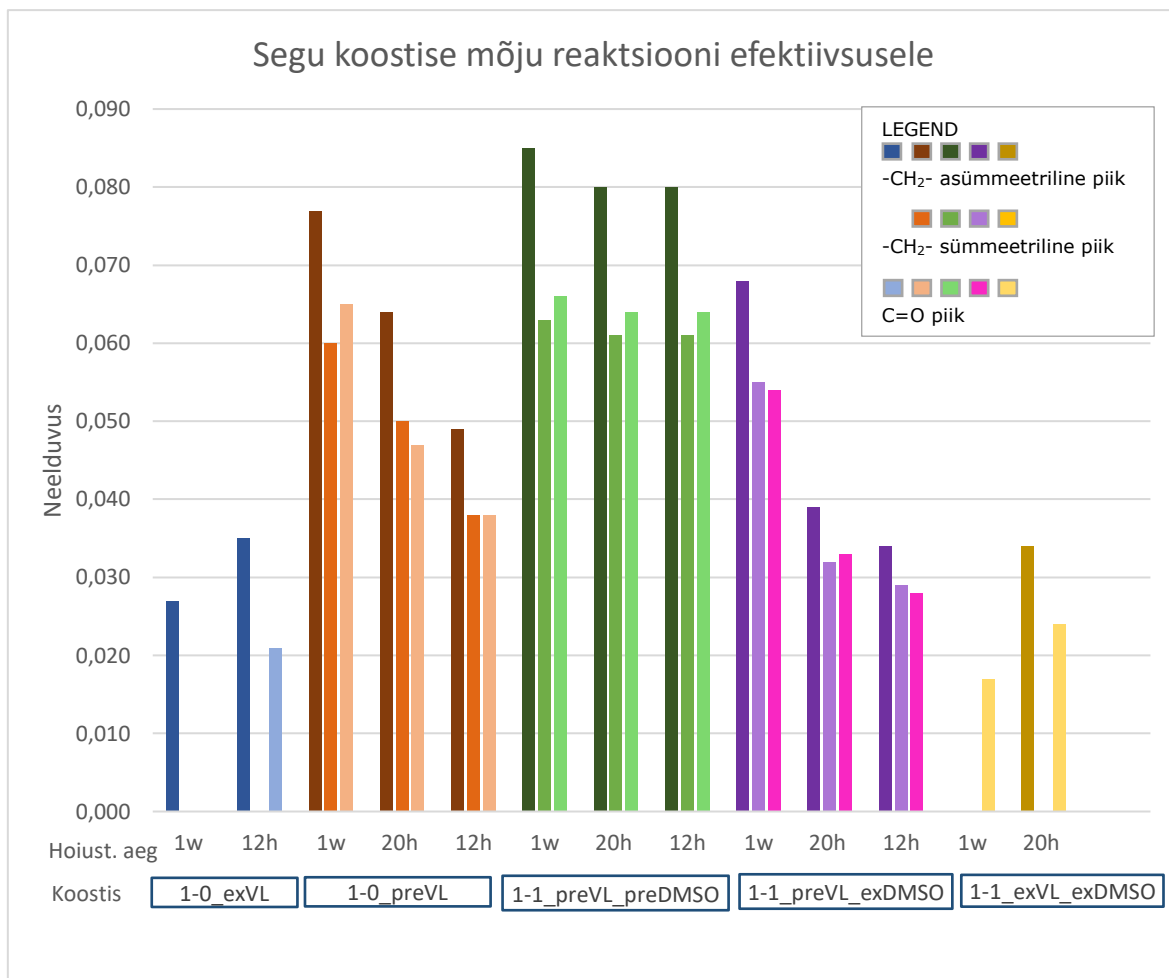
Tabel 3.2 Võrdlusproovid

Eelhoiustamise tingimused	Ekstrusiooni tingimused	[mTBNH][OAc] : DMSO	Asendusaste (DS)
1 h toatemperatuur	120 °C; 60 p/min; 10 min	1:0	0,123
		1:1	0,236

3.2 Segu koostise mõju reaktsiooni efektiivsusele

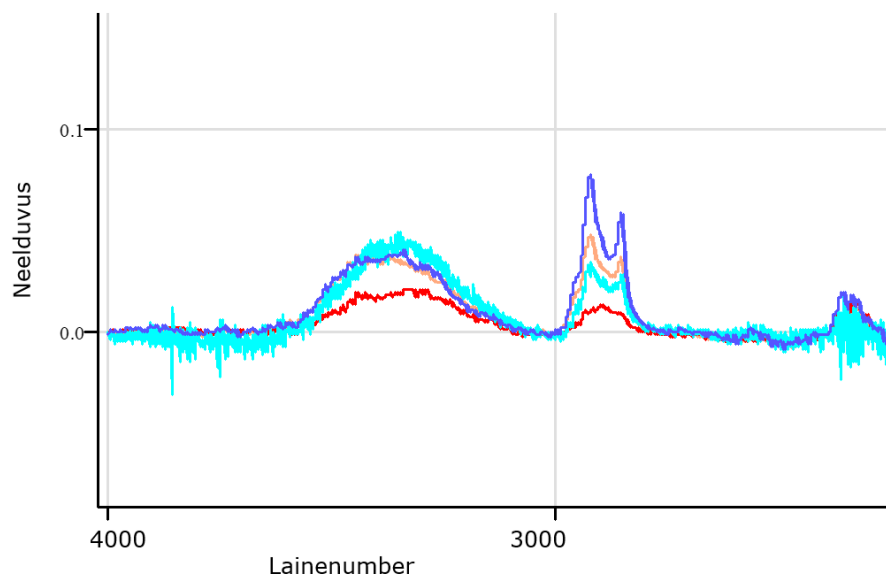
Reaktsioonisegu koostisel on märgatav mõju reaktsiooni efektiivsusele. Reaktsioonisegu koostise all peetakse antud töö kontekstis silmas ka DMSO ja VL reaktsioonisegusse lisamise aega.

Segu koostise mõju reaktsiooni efektiivsusele FTIR spektrite põhjal kirjeldab joonis 3.4. Kõige paremaid tulemusi andsid segud, millesse VL lisati enne hoiustamist (preVL). Tulemused paranesid veelgi, kui enne hoiustamist lisati ka DMSO (preVL_preDMSO). DMSO lisamine vahetult enne ekstrusiooni tulemusi ei parandanud (preVL_exDMSO). Kõige kehvemaid tulemusi andsid segud, kus VL lisati vahetult enne ekstrusiooni, seejuures tulemused ei erinenud, kui enne ekstrusiooni lisati ka DMSO (exVL ja exVL_exDMSO): nende segude spektris otsitavad piigid puudusid kas osaliselt või täielikult.



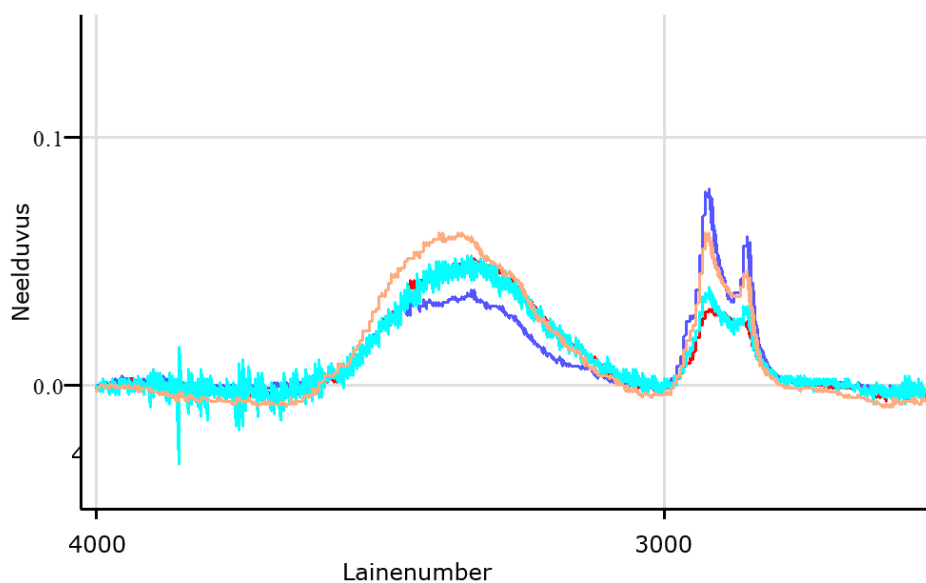
Joonis 3.4 Segu koostise mõju tselluloosi esterdamise reaktsiooni efektiivsusele

Tulemusi ilmestavad ka joonised 3.5 ja 3.6. Neil joonistel on selgelt näha erineva segu koostisega proovide FTIR spektrite erinevus. Kõige kõrgemad piigid on preVL_preDMSO segudel. Ka preVL ja preVL_exDMSO spektrites joonistuvad iseloomulikud piigid selgelt välja. See-eest exVL_exDMSO spektrites on vaid kaar ilmunud.



Joonis 3.5 Segu koostise mõju reaktsiooni efektiivsusele. Kõiki joonisel olevaid segusid hoistati 12 h 60°C juures.

Spektrid joonisel: 12h_1-1_preVL_preDMSO; 12h_1-0_preVL; 12h_1-1_preVL_exDMSO; 12h_1-1_exVL_exDMSO



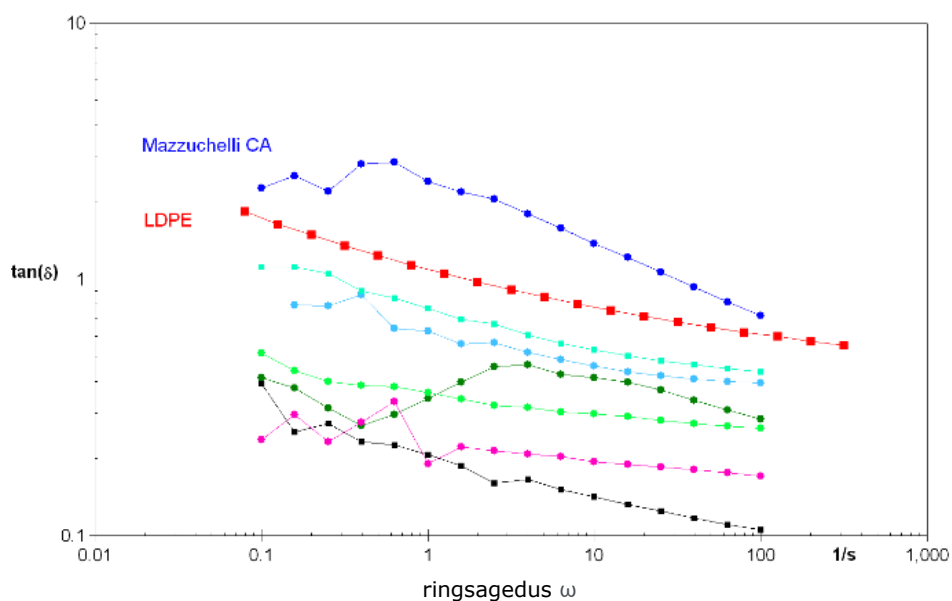
Joonis 3.6 Segu koostise mõju reaktsiooni efektiivsusele. Kõiki joonisel olevaid segusid hoistati 20 h 40°C juures.

Spektrid joonisel: 20h_1-1_preVL_preDMSO; 20h_1-0_preVL; 20h_1-1_preVL_exDMSO; 20h_1-1_exVL_exDMSO

3.3 Asendusastme mõju reoloogilistele omadustele

Joonistel 3.7 ja 3.8 on näidatud vastavalt erinevatel tingimustel valmistatud tsellulooslauraadi sumbuvesteguri ja kompleksse viskoossuse sõltuvus ringsagedusest.

Tulemustest ei selgu selget korrelatsiooni tsellulooslauraadi asendusastme ja reoloogiliste omaduste vahel. Erinevate proovide kompleksne viskoossus varieerub märgatavalt, ent graafikud on sarnased. Proovide 20h_1-1_preVL_preDMSO (DS=0,438) ja 1w_1-0_preVL (DS=0,414) viskoossus on sarnane plastifitseeritud tselluloosatsetaadile ja LDPE-le. Tsellulooslauraadi sumbuvestegur on märgatavalt madalam kui LDPE-l või tselluloosatsetaadil. Reoloogiliste omaduste analüüs näitab, et eeltöötlus on positiivne mõju tsellulooslauraadi viskoelastsetele omadustele, st eeltöötlus suurendab materjali termoplastsust [35].



Joonis 3.7 Tsellulooslauraadi sumbuvesteguri sõltuvus ringsagedusest. Joonisel:

1w_1-1_preVL_exDMSO. DS=0,152

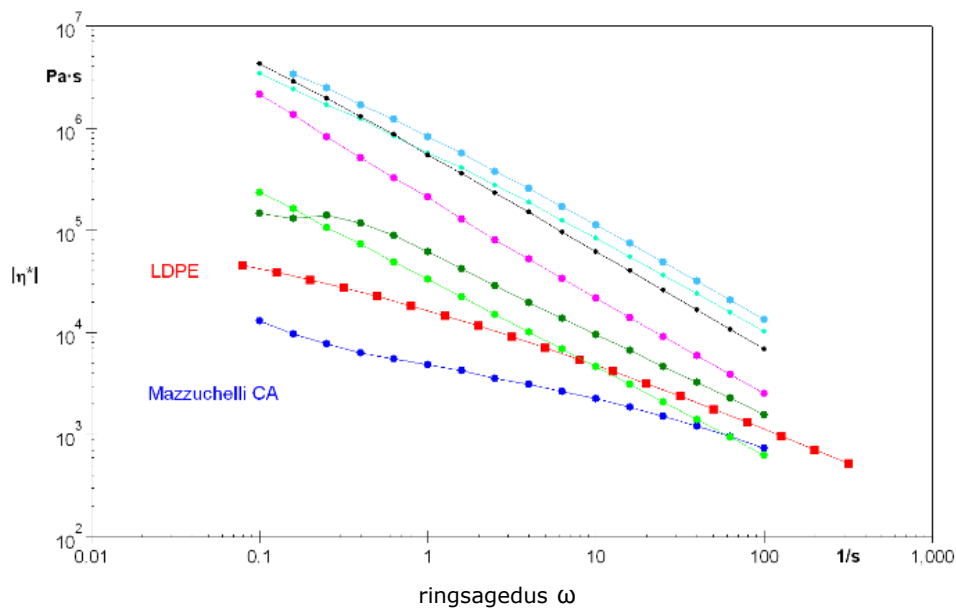
1w_1-1_preVL_preDMSO. DS=0,295

20h_1-1_preVL_preDMSO. DS=0,438

1w_1-0_preVL. DS=0,414

12h_1-1_preVL_preDMSO. DS=0,404

20h_1-1_preVL_preDMSO lahustatud ja filtreeritud (antud töö raames ei analüüsita)



Joonis 3.8 Tsellulooslauraadi kompleksse viskoossuse (η^*) sõltuvus ringsagedusest. Joonisel:
 1w_1-1_preVL_preDMSO. DS=0,295
 1w_1-1_preVL_exDMSO. DS=0,152
 20h_1-1_preVL_preDMSO lahustatud ja filtreeritud (antud töö raames ei analüüsita)
 12h_1-1_preVL_preDMSO. DS=0,404
 20h_1-1_preVL_preDMSO. DS=0,438
 1w_1-0_preVL. DS=0,414

3.4 Lahustuvuse katse

Lahustuvuse katse tulemused on esitatud tabelis 3.3. Kloroformis, 1,2-dikloroetaanis ja tetrahüdrofuraanis enamik proove ei lahustunud, üksikud pundusid, seetõttu pole neid tulemusi allolevas tabelis eraldi välja toodud. Kõige paremini lahustused proovid DMA-s, kus seitse proovi 16-st lahustused täielikult või osaliselt. DMSO-s ja DMA-s lahustused täielikult vastavalt 6 ja 5 proovi 16-st. Kõige paremini lahustused preVL_preDMSO proovid. Sünteesitud proovide lahustuvust on oluline uurida, et analüüsida võimalikke töötlemise meetodeid.

Tabel 3.3 Lahustuvuse katse tulemused

Näidis/ lahusti	DMSO	Püridiin	DMF	DMA
1w_1-0_exVL	+	+	-	-
20h_1-0_exVL	+	-	++	-
12h_1-0_exVL	+	-	++	-
1w_1-0_preVL	+	+	++	+++
20h_1-0_preVL	+	+	+	+
12h_1-0_preVL	+	+	+	+
1w_1-1_preVL_preDMSO	+	+++	+	+++
20h_1-1_preVL_preDMSO	++	++	++	+++
12h_1-1_preVL_preDMSO	+	++	+++	+++
4h_1-1_preVL_preDMSO	+	+	+	+++
1w_1-1_exVL_exDMSO	+++	-	+	-
20h_1-1_exVL_exDMSO	+++	++	+	-
12h_1-1_exVL_exDMSO	+	+	-	-
1w_1-1_preVL_exDMSO	++	+	+	++
20h_1-1_preVL_exDMSO	++	+	+	+
12h_1-1_preVL_exDMSO	++	+	+	++

3.5 Protsessi keskkonnamõju hindamine

Onwukamike et al. rõhutavad uudseid tselluloosi modifitseerimise meetodeid kajastavas ülevaateartiklis, et kõigest taastuva tooraine kasutamisest ei piisa, et nimetada protsessi keskkonnasõbralikuks või „roheliseks“ [10]. Samuti pole bioplastid n-ö automaatselt keskkonnasõbralikumad kui tavalised plastid: äärmiselt oluline on bioplastide keskkonnamõju põhjalikuks hindamiseks läbi viia elutsüklianalüüs, milles lisaks süsinikujalajäljele hinnatakse ka mõju elurikkusele, eutrofeerumisele, maakasutuse muutusele ja muid keskkonnamõjusid [36].

Selles töös kirjeldatud protsessi eeliseks on väike kogus reagente: vinüüllauraati ei lisata liias, AGU:VL molaarne suhe on 1:1,5. Samuti on plussiks lühike reaktsiooniaeg

kaheteolises segamisekstruuderis, mis vähendab energiakulu võrreldes reaktoris läbiviidavate reaktsioonidega, kus reaktsioon kestab tunde. Ekstruuderi soojendamiseks võib kasutada taastuvenegiat.

Protsessi kitsaskohaks on hetkel jääkide teke: 10 g reaktsioonisegust, mis sisestati ekstruuderisse, jääb pärast pesu alles 1-3 g puhast tsellulooslauraati. Protsessi kadusid saaks vähendada mitmel moel:

- kasutada vertikaalset segamisekstruuderit;
- kasutada segamisekstruuderit, milles on materjali sisestamise ava suurem, et väheneksid kaod reaktsioonisegu ekstruuderisse sisestamisel;
- suurendada tootmiskahte – mingi osa materjali jääb alati ekstruuderi sisse, kui maht oleks suurem, oleksid kaod protsentuaalselt väiksemad. Seega võiks materjali tagasisöötmisskanaliga segamisekstruuderi asemel kasutada tööstuslikku ekstruuderit.

Nii ekstruuderisse jäänud jäägid kui pesuvesi koguti, et sellest taas ionvedelikku sünteesida. Ioonvedeliku taaskasutamine vähendab nii esterdamise keskkonnamõju kui protsessi maksumust. Taaskasutatud ionvedeliku süntees jääb selle töö käsitlusest välja, mistõttu seda täpsemalt ei kirjeldata, ent on näidatud, et tselluloosi esterdamisel kasutatud ionvedelikku on võimalik puhastada ja uuesti kasutada tselluloosi esterdamisel [16], [37].

Samuti tuleks keskkonnamõju hindamisel arvesse võtta reaktsioonis kasutatavate kemikaalide sünteesi keskkonnamõju ning mahtude suurendamisel tuleb tagada meetmed reaktsiooni kõrvalprodukti (etanaali) ohutuks käitlemiseks.

Kogu protsessi tõelisest keskkonnamõjust annab kõige täpsema ülevaate elutsüklianalüüs, mis jäi antud töö ulatusest välja, ent mis oleks mõttekas mahtude suurendamisel kindlasti läbi viia.

3.6 Riski- ja ohutusanalüüs

Kirjeldatud tselluloosi esterdamise protsessi juures tuleb arvestada mitmete tööohutuse nõuetega, et töö laboris oleks turvaline. Esiteks tuleb laboris kanda kitlit ja kummikindaid, et kaitsta oma käsi ja riideid. Ekstruuderiga töötades tuleb kummikinnaste asemel kanda kuumakindlaid kindaid, et vältida põletusi. Reaktsioonisegud segatakse kokku kindakapis lämmastiku keskkonnas, et vältida segude hüdrolyüüsi. Ekstrusioon ja proovide pesemine viiakse läbi tõmbekapi all, et lenduvad aurud ruumist välja juhtida.

3.7 Majanduslikud aspektid

Majanduslikust vaatest tuleb eelkõige silmas pidada saagist ehk kui suurest hulgast reaktsioonisegust saab soovitud produkt. Seniste tulemuste põhjal on saagis 10% kuni 30%. Maksimaalne saavutatud asendusaste (0,438) on 29% maksimaalsest asendusastmest (1,5).

Et tsellulooslauraadi tootmine oleks majanduslikult mõttekas, tuleb suurendada saagist. Nii majanduslikust vaatest kui keskkonnanahoiu poolest mõttekas taastada ja taaskasutada ekstrusioonil kasutatud ioonvedelik. Ioonvedelikud on hetkel kulukad, selle taaskasutamine vähendaks protsessi maksumust. Kuna aktiivselt tegeletakse ioonvedelike sünteesi arendamisega, võib oodata, et tulevikus ioonvedelike hind langeb.

KOKKUVÕTE

Antud töös analüüsiti reaktsioonisegu eeltöötuse tingimuste mõju tselluloosi ümberestendamise reaktsiooni efektiivsusele reaktiivsel ekstrusioonil. Töö eesmärgiks oli sünteesida tselluloosi mehhanokeemilisel ümberestendamisel suurema asendusastmega tsellulooslauraat reaktsioonisegu eeltöötuse abil. Tselluloosestrid on potentsiaalne tooraine bioplastide tootmiseks, mistõttu on oluline välja töötada keskkonnasõbralik protsess nende sünteesiks.

Töö käigus sünteesiti 16 tsellulooslauraadi näidist erinevatel tingimustel. Reaktsioonisegu koosnes ioonvedelikust [mTBNH][OAc], kaaslahustist dimetüülsulfoksiid, esterdamise reagentist vinüüllauraat ja mikrokristalliinest tselluloosist. Varieerusid reaktsioonisegude eelhoiustamise aeg ja temperatuur ning DMSO ja VL reaktsioonisegusse lisamise aeg.

Tulemustest selgus, et eeltöötlus mõjub tselluloosi mehhanokeemilise ümberestendamise reaktsioonile soodsalt ja eeltöötlust kasutades on võimalik saada suurema asendusastmega tsellulooslauraat kui eeltöötlust mitte rakendades.

Leiti, et reaktsioonisegu eeltöötuses on kõige määravam VL reaktsioonisegusse lisamise aeg. Parimad tulemused saavutati segudega, millesse vinüüllauraat lisati enne eelhoiustamist. Sel juhul algab reaktsioon tselluloosi ja vinüüllauraadi vahel juba hoiustamise ajal, mitte alles ekstruuderis. Kui lisada vinüüllauraat reaktsioonisegusse alles vahetult enne ekstrusiooni, on kolme minuti pikkune reaktiivne ekstrusioon liiga lühike aeg tsellulooslauraadi efektiivseks sünteesiks. Samuti leiti, et pikem eelhoiustamise aeg tõstab reaktsiooni efektiivsust, juhul kui VL on segusse lisatud enne hoiustamist.

Töö tulemused kinnitavad kirjandusest teadaolevat aspekti, et kaaslahusti DMSO lisamine mõjub reaktsioonile soodsalt ning see toetab ioonvedeliku ümberestendamise reaktsiooni katalüüsivat mõju. Leiti, et DMSO lisamine võimaldab lühendada eelhoiustamise aega, kui tõstetakse eelhoiustamise temperatuuri. Lihtsalt tselluloosi ja ioonvedeliku koos hoiustamine positiivseid tulemusi ei andnud.

Siiski oli sünteesitud tsellulooslauraadi asendusaste küllalt madal (kõige kõrgem saavutatud asendusaste oli 0,438). Tulemuste parendamiseks võiks kasutada katalüsaatorit ja vertikaalselt kompaundert. Töö potentsiaalne jätk on tsellulooslauraadi sünteesimine suuremas mahus, et jõuda lähemale tööstuslikul skaalal mõttekale loodussõbralike pika ahelaga tselluloosestrite sünteesiprotsessile.

KASUTATUD ALLIKATE LOETELU

- [1] J.-G. Rosenboom, R. Langer, ja G. Traverso, „Bioplastics for a circular economy“, *Nat. Rev. Mater.*, kd 7, nr 2, Art. nr 2, veebr 2022, doi: 10.1038/s41578-021-00407-8.
- [2] R. Geyer, J. Jambeck, ja K. Law, „Production, use, and fate of all plastics ever made“, *Sci. Adv.*, kd 3, lk e1700782, juuli 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [3] J. Chen, „Global Markets and Technologies for Bioplastics“, BBC Research, 2019. Vaadatud: 21. aprill 2022. [Online]. Available at: <https://www.bccresearch.com/market-research/plastics/global-markets-and-technologies-for-bioplastics.html>
- [4] V. B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, ja D. B. Levin, „Biomass pretreatment: Fundamentals toward application“, *Biotechnol. Adv.*, kd 29, nr 6, lk 675–685, nov 2011, doi: 10.1016/j.biotechadv.2011.05.005.
- [5] I. Hassan ja H. Ai-Jawhari, „Nanocellulose for Sustainable Future Applications“, 2020, lk 1–12. doi: 10.1007/978-3-030-11155-7_16-1.
- [6] T. Heinze, O. A. El Seoud, ja A. Koschella, *Cellulose Derivatives: Synthesis, Structure, and Properties*. Cham, SWITZERLAND: Springer International Publishing AG, 2018. [Online]. Available at: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=5291738>
- [7] A. Pinkert, K. Marsh, S. Pang, ja M. Staiger, „Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose“, *Chem. Rev.*, kd 109, lk 6712–28, sept 2009, doi: 10.1021/cr9001947.
- [8] T. Suopajarvi, „Functionalized Nanocelluloses in Wastewater Treatment Applications“, University of Oulu, 2015. Vaadatud: 30. september 2021. [Online]. Available at: https://www.researchgate.net/publication/275634703_Functionalized_Nanocelluloses_in_Wastewater_Treatment_Applications
- [9] K. J. Edgar *et al.*, „Advances in cellulose ester performance and application“, *Prog. Polym. Sci.*, kd 26, nr 9, lk 1605–1688, nov 2001, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00027-2.
- [10] K. N. Onwukamike, S. Grelier, E. Grau, H. Cramail, ja M. A. R. Meier, „Critical Review on Sustainable Homogeneous Cellulose Modification: Why Renewability Is Not Enough“, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, kd 7, nr 2, lk 1826–1840, jaan 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b04990.
- [11] M. Havimo *et al.*, „Mechanical strength and water resistance of paperboard coated with long chain cellulose esters“, *Packag. Technol. Sci.*, kd 24, nr 4, lk 249–258, 2011, doi: 10.1002/pts.932.

- [12] P. Willberg-Keyriläinen, H. Orelma, ja J. Ropponen, „Injection Molding of Thermoplastic Cellulose Esters and Their Compatibility with Poly(Lactic Acid) and Polyethylene“, *Materials*, kd 11, nr 12, Art. nr 12, dets 2018, doi: 10.3390/ma11122358.
- [13] X. Cao *et al.*, „A novel transesterification system to rapidly synthesize cellulose aliphatic esters“, *Cellulose*, kd 21, nr 1, lk 581–594, veebr 2014, doi: 10.1007/s10570-013-0102-5.
- [14] B. Tajeddin, „Cellulose-based Polymers for Packaging Applications“, *Lignocellul. Polym. Compos.*, lk 477–498, 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118773949.ch21>.
- [15] „Ekstrusioon“, *Eesti Entsüklopeedia*, 2006. <http://entsyklopeedia.ee/artikkel/ekstrusioon> (vaadatud 15. märts 2022).
- [16] R. Milotskyi, L. Szabó, 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“, *Carbohydr. Polym.*, kd 256, lk 117560, märts 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117560.
- [17] Y. Zhang, H. Li, X. Li, M. E. Gibril, ja M. Yu, „Chemical modification of cellulose by in situ reactive extrusion in ionic liquid“, *Carbohydr. Polym.*, kd 99, lk 126–131, jaan 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.07.084.
- [18] Y. Teramoto, „Functional Thermoplastic Materials from Derivatives of Cellulose and Related Structural Polysaccharides“, *Molecules*, kd 20, nr 4, Art. nr 4, apr 2015, doi: 10.3390/molecules20045487.
- [19] F. M. Kerton, *Alternative Solvents for Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2009. Vaadatud: 25. september 2021. [Online]. Available at: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpASGC0004/alternative-solvents/alternative-solvents>
- [20] J. L. Shamshina, O. Zavgorodnya, ja R. D. Rogers, „Ionic Liquids“, *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, ja M. Miró, Toim Oxford: Academic Press, 2019, lk 218–225. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13931-9.
- [21] S. J. Lee, H. S. Lee, S. W. Jeong, H.-C. Kim, S. G. Lee, ja T. H. Oh, „Effect of dimethyl sulfoxide on synthesis of thermoplastic cellulose-Graft-poly(l-lactide) copolymer using ionic liquid as reaction media“, *J. Appl. Polym. Sci.*, kd 132, nr 4, 2015, doi: 10.1002/app.41331.
- [22] T. Heinze, R. Dicke, A. Koschella, A. H. Kull, E.-A. Klorh, ja W. Koch, „Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent“, *Macromol. Chem. Phys.*, kd 201, nr 6, lk 627–631, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1521-3935(20000301)201:6<627::AID-MACP627>3.0.CO;2-Y.

- [23] M. Isik, H. Sardon, ja D. Mecerreyes, „Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials“, *Int. J. Mol. Sci.*, kd 15, nr 7, Art. nr 7, juuli 2014, doi: 10.3390/ijms150711922.
- [24] Z.-D. Ding, Z. Chi, W.-X. Gu, S.-M. Gu, J.-H. Liu, ja H.-J. Wang, „Theoretical and experimental investigation on dissolution and regeneration of cellulose in ionic liquid“, *Carbohydr. Polym.*, kd 89, nr 1, lk 7–16, juuni 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.01.080.
- [25] S. K. Singh ja A. W. Savoy, „Ionic liquids synthesis and applications: An overview“, *J. Mol. Liq.*, kd 297, lk 112038, jaan 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112038.
- [26] X. Wen, H. Wang, Y. Wei, X. Wang, ja C. Liu, „Preparation and characterization of cellulose laurate ester by catalyzed transesterification“, *Carbohydr. Polym.*, kd 168, lk 247–254, juuli 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.03.074.
- [27] R. Rinaldi, „Instantaneous dissolution of cellulose in organic electrolyte solutions“, *Chem. Commun.*, kd 47, nr 1, lk 511–513, 2011, doi: 10.1039/C0CC02421J.
- [28] R. Kakuchi *et al.*, „A mechanistic insight into the organocatalytic properties of imidazolium-based ionic liquids and a positive co-solvent effect on cellulose modification reactions in an ionic liquid“, *RSC Adv.*, kd 7, nr 16, lk 9423–9430, jaan 2017, doi: 10.1039/C6RA28659C.
- [29] ECHA Registration Dossier, „Ethanol“. <https://echa.europa.eu/et/registration-dossier/-/registered-dossier/16105/7/3/1> (vaadatud 18. märts 2022).
- [30] M. Jebrane, N. Terziev, ja I. Heinmaa, „Biobased and Sustainable Alternative Route to Long-Chain Cellulose Esters“, *Biomacromolecules*, kd 18, nr 2, lk 498–504, veebr 2017, doi: 10.1021/acs.biomac.6b01584.
- [31] Y. Zhou, C. Li, M. A. J. Huijbregts, ja M. M. Mumtaz, „Carcinogenic Air Toxics Exposure and Their Cancer-Related Health Impacts in the United States“, *PLOS ONE*, kd 10, nr 10, lk e0140013, okt 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0140013.
- [32] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Baton Rouge, UNITED STATES: Taylor & Francis Group, 2011. Vaadatud: 17. märts 2022. [Online]. Available at: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=681305>
- [33] T. Polenova, R. Gupta, ja A. Goldbourt, „Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy: A Versatile Technique for Structural and Dynamic Analysis of Solid-Phase Systems“, *Anal. Chem.*, kd 87, nr 11, lk 5458–5469, juuni 2015, doi: 10.1021/ac504288u.
- [34] „Basics of rheology :: Anton Paar Wiki“, *Anton Paar*. <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-rheology/> (vaadatud 28. aprill 2022).

- [35] I. Krasnou, E. Tarasova, T. Märtson, ja A. Krumme, „Thermoplastic Cellulose Stearate and Cellulose Laurate: Melt Rheology, Processing and Application Potential“, *Int. Polym. Process.*, kd 30, nr 2, lk 210–216, mai 2015, doi: 10.3139/217.2980.
- [36] G. Bishop, D. Styles, ja P. N. L. Lens, „Environmental performance comparison of bioplastics and petrochemical plastics: A review of life cycle assessment (LCA) methodological decisions“, *Resour. Conserv. Recycl.*, kd 168, lk 105451, mai 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105451.
- [37] Q. Van Nguyen *et al.*, „Recyclable and scalable organocatalytic transesterification of polysaccharides in a mixed solvent of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and dimethyl sulfoxide“, *Polym. J.*, kd 49, nr 11, Art. nr 11, nov 2017, doi: 10.1038/pj.2017.49.