

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE ESTERS PREPARED IN A MIXTURE OF IONIC LIQUID AND GREEN CO-SOLVENTS

TSELLULOOSI ESTRITE SÜNTEES JA ISELOOMUSTUS VALMISTATUD IOONVEDELIKKE JA ROHELISTE KAASLAHUSTITE SEGUDES

BACHELOR THESIS

Student: Lada Trifonova
Student code: 201805MVEB
Supervisor: Dr. Elvira Tarasova, senior lecturer

SUMMARY IN ENGLISH

Four long-chain fatty acid cellulose esters were successfully synthesized by single-step non-catalytic transesterification and then characterized. Among them are cellulose myristates prepared in the 5-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.3.0]non-5-enium acetate [mTBNH][OAc] ionic liquid IL and green γ -Valerolactone (GVL), dimethyl isosorbide (DMI), sulfolane (SLF), and N,N'-Dimethylpropyleneurea (DMPU) co-solvents. A 2:1 mass ratio of IL to a co-solvent, a 1:5 *molar* ratio of AGU to vinyl myristate, and 2% wt of AGU in IL/co-solvent mixture were utilized for all the obtained cellulose esters. The main reaction conditions were the reaction temperature of 70 °C and time of 2 hr.

Based on the utilization of cellulose, novel IL (which has high dissolving power towards cellulose, is distillable, resistant to recycling, and low toxic), green co-solvents, and no catalysts, it can be said that this synthesis process is quite safe for the environment and is a good alternative to avoid the use of conventional cellulose solvents.

FTIR, ^1H NMR, and HSQC NMR tests confirmed that acylation of cellulose was successful and the obtained materials were indeed esters. By comparing the obtained data with other

works, this study also showed that dilution of the highly-viscous IL with the named green low-cost co-solvents improves the transesterification efficiency as the degree of substitution DS in cellulose myristate CM prepared in the pure IL is 0,9 and DS of CMs obtained in this work ranges from 1,23 to 1,51. The DS trend is CM-DMPU<CM-SLF<CM-DMI<CM-GVL and it is reversed to the trend of activation energy E_a of cellulose in IL/co-solvent solutions. The obtained DSs are comparable with the DS of 1,60 of CM-DMSO produced in IL/common co-solvent mixture.

All the produced CMs were soluble in several organic solvents (mostly DMSO, THF, and pyridine). Also, casted films from CM-GVL with variable DS showed thermoplastic behavior. Internal plasticization of CMs analyzed by melt flow rheology was found to be efficient with increasing DS. Tests proved that DS influences CM properties more than the nature of a green co-solvent.

Thus, the thesis objectives aimed at successful cellulose modification were completed. Overall, this work provided an introduction to cellulose as a biopolymer material, cellulose esters from a commercial point of view, and ionic liquids as cellulose solvents. An overview of the employed analytical techniques was given. The collected data was presented in text and graphical form for better representation and comprehension.

KOKKUVÕTE EESTI KEELES

Nelja pika ahelaga rasvhappe tselluloosi estrit sünteesiti edukalt üheetapilise mittekatalüütilise ümberesterdamisega ja seejärel iseloomustati. Nende hulgas on tselluloosi müristaadid, mis on valmistatud 5-metüül-1,5,7-triasabitsüklo[4.3.0]non-5-eeniumatsetaadis [mTBNH][OAc] ioones vedelikus IL ja rohelises γ -valerolaktoonis (GVL), dimetüüლისosorbiidis. (DMI), sulfolaani (SLF) ja N,N'-dimetüülpropüleenuurea (DMPU) kaaslahustid. Kõigi saadud tselluloosi estrite jaoks kasutati ioonvedeliku (IL) ja kaaslahusti massisuhes 2:1, AGU ja vinüülmüristaati 1:5 molaarsuhes ja 2 massiprotsenti AGU-d IL/kaaslahusti segus. Peamised reaktsioonitingimused olid reaktsioonitemperatuur 70 °C ja aeg 2 tundi.

Tuginedes tselluloosi, uudse ioonvedeliku (mis on suure lahustuvusega tselluloosi suhtes, destilleeritav, ringlussevõtukindel ja vähetoksiline), roheliste kaaslahustite ja katalüsaatorite

puudumisel, võib öelda, et antud sünteesiprotsess on võrdlemisi ohutu keskkonnale ja on hea alternatiiv tavapäraste tsellulooslahustite kasutamise vältimiseks.

FTIR, ^1H NMR ja HSQC NMR testid kinnitasid, et tselluloosi atsüülimine oli edukas ja saadud materjalid olid tõepoolest estrid. Võrreldes saadud andmeid teiste töödega, näitas see uuring ka, et väga viskoosse IL-i lahjendamine nimetatud roheliste odavate kaaslahustitega parandab ümberestardamise efektiivsust, kuna asendusaste (DS) puhtas ioonvedelikus valmistatud tselluloosi müristaadis (CM) on 0,9 ja selles töös saadud CM-de DS on vahemikus 1,23 kuni 1,51. DS-trend on $\text{CM-DMPU} < \text{CM-SLF} < \text{CM-DMI} < \text{CM-GVL}$ ja see on vastupidine tselluloosi aktiveerimisenergia Ea trendile IL/kaaslahusti lahustes. Saadud DS-d on võrreldavad 1,60 CM-DMSO DS-ga, mis on toodetud IL/tavalise kaaslahusti segus.

Kõik toodetud CM-d lahustuvad mitmes orgaanilises lahustis (enamasti DMSO, THF ja püridiin). Samuti näitasid muutuva DS-iga CM-GVL valatud kiled termoplastilist käitumist. Leiti, et sulamisvoolu reoloogiaga analüüsitud CM-de sisemine plastifikatsioon on DS suurenemise korral tõhus. Testid tõestasid, et DS mõjutab CM omadusi rohkem kui roheline kaaslahusti olemus.

Nii said täidetud Lõputöö eesmärgid said täidetud, kus eesmärgiks oli tselluloosi edukas modifitseerimine. Üldiselt tutvustas käesolev töö tselluloosi kui biopolümeerimaterjali, tselluloosi estreid kaubanduslikust vaatepunktist ja ioonseid vedelikke kui tselluloosi lahusteid. Anti ülevaade kasutatud analüüsitehnikatest. Kogutud andmed esitati parema esituse ja mõistmise huvides tekstina ja graafilises vormis.