



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

ULTRAHELI EELTÖÖTLUSE KESTVUSAJA JA TEMPERATUURI MÕJU TSELLULOOSI ÜMBERESTERDAMISE REAKTSIOONI EFEKTIIVSUSELE REAKTIIVSEL EKSTRUSIOONIL

THE EFFECT OF ULTRASONIC PRETREATMENT DURATION AND TEMPERATURE ON CELLULOSE TRANSESTERIFICATION REACTION EFFICIENCY IN REACTIVE EXTRUSION

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Carmen Köster

Üliõpilaskood: 206777EANB

Juhendaja: Viktoria Gudkova

Kaasjuhendaja: Illia Krasnou

(Tiitellehe pöördel)

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.

“2.” juuni 2023

Autor: Carmen Köster

/ digitaalselt allkirjastatud /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“2.” juuni 2023

Juhendaja: Viktoria Gudkova

/ digitaalselt allkirjastatud /

Kaitsmisele lubatud

“...” juuni 2023

Kaitsmiskomisjoni esimees: Tiia Plamus

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Carmen Köster

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Ultraheli eeltötluse kestvusaja ja temperatuuri mõju tselluloosi ümberesterdamise reaktsiooni efektiivsusele reaktiivsel ekstrusioonil“

mille juhendaja on Viktoria Gudkova,

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

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

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

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

02.06.2023

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

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 loomingu 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.

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Carmen Köster

Õppekava, peaariala: Materjalitehnoloogia, EANB

Juhendaja: Viktoria Gudkova, vanemteadur, 56260175

Kaasjuhendaja: Illia Krasnou, vanemteadur, 6202906

Lõputöö teema:

„Ultraheli eeltötluse kestvusaja ja temperatuuri mõju tselluloosi ümberestendamise reaktsiooni efektiivsusele reaktiivsel ekstrusioonil“

„The effect of ultrasonic pretreatment duration and temperature on the efficiency of cellulose transesterization reaction in reactive extrusion“

Lõputöö põhieesmärk:

Saavutada kõrgem tselluloosi ümberestendamise reaktsiooni efektiivsus reaktiivsel ekstrusioonil, läbi ultraheli eeltötluse.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Teoreetiliste alustega tutvumine	25.09.2022
2.	Segude valmistamine ja töötlemine	31.10.2022
3.	Materjali lahustuvuse katsed ja FTIR analüüs	5.12.2022
4.	Uute segude valmistamine ja töötlemine	17.02.2023
5.	Materjali lahustuvuse katsed ja FTIR analüüs	24.03.2023
6.	Katseandmete analüüs ja lõputöö kirjutamine	01.05.2023

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: 2. juuni 2023

Üliõpilane: Carmen Köster "2." juuni 2023 a
/digitaalselt allkirjastatud/

Juhendaja: Viktoria Gudkova "2." juuni 2023 a
/digitaalselt allkirjastatud/

Kaasjuhendaja: Illia Krasnou "2." juuni 2023 a
/digitaalselt allkirjastatud/

Programmijuht: Tiia Plamus "... " juuni 2023 a
/digitaalselt allkirjastatud/

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

EESSÕNA	7
LÜHENDID	8
1. SISSEJUHATUS	9
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
2.1 Tselluloos ja selle lahustamine.....	10
2.1.1 Tselluloosi lahustamine ioonse vedeliku keskkonnas	11
2.2 Tsellulooslauraadiks ümberesterdamine	12
2.2.1 Tsellulooslauraadi lahustuvus.....	14
2.3 Ekstrusioon ja reaktiivne ekstrusioon (REX)	14
2.3.1 REXI-i kasutamise mõju tsellulooslauraadi sünteesil	15
2.4 Ultraheli mõju	16
3. PRAKTILINE OSA.....	19
3.1 Kasutatavad materjalid.....	19
3.2 Segude valmistamine	19
3.3 Eeltöötlus ultraheliga.....	21
3.4 Segude reaktiivne ekstrusioon	22
3.5 Pesemine ja lõpptöötlus.....	23
3.6 Tsellulooslauraadist kile valmistamine	24
4. MATERJALIDE UURIMISMEETODID	25
4.1 Lahustuvuskatse läbiviimine.....	25
4.2 FTIR analüüs	26
4.2.1 Materjali tuvastamine proovist	26

4.2.2	FTIR analüüs TMR-iga kõrvutades	27
5.	TULEMUSTE ANALÜÜS	28
5.1	FTIR analüüsi tulemused.....	28
5.1.1	Eeltöötles ultraheli kasutamise mõju ümberestdamise reaktsiooni efektiivsusele	28
5.1.2	Temperatuuri mõju ultraheli eeltöötles tselluloosi ümberestdamise reaktsiooni efektiivsusele	29
5.1.3	UH eeltöötles kestvusaja mõju tselluloosi ümberestdamise reaktsiooni efektiivsusele	30
5.2	Lahutuvuskatsete analüüs.....	31
5.3	Protsessi tootlikkuse ja kao analüüs	33
5.4	Protsessi keskkonnasõbralikkus	35
	KOKKUVÕTE	36
	KASUTATUD KIRJANDUS	39

EESSÕNA

Projektis läbiviidavad katsed on osa Eesti Teadusagentuuri programmist „Ressursside väärindamise alase teaduse-ja arendustegevuse toetamine” (RESTA) projektist RESTA10 „Tselluloosi keemiline väärindamine ionsete vedelike keskkonnas” (1.09.2020 – 31.08.2023). RESTA10 vastutav täitja on Tallinna Tehnikaülikooli professor ning Biopolümeeride tehnoloogia labori juhataja Andre Krumme.

Käesoleva projekti teemat aitas sõnastada juhendaja Viktoria Gudkova. Katsed on läbiviidud Tallinna Tehnikaülikooli Biopolümeeride tehnoloogia laboris.

Käesoleva bakalaureusetöö autor tahab tänada lisaks oma juhendajale Viktoria Gudkovale ka kaasjuhendajat teadur Illia Krasnoud. Abi ja juhendamise eest Biopolümeeride tehnoloogia labori doktoranti Nutan Bharat Savalet ning puidu-plasti-tekstiili õppekava magistranti Liisi Kippaki, kelle magistritööle on ka antud bakalureusetöö kirjutamisel viidatud. Samuti tänab autor Tallinna Tehnikaülikooli Loodusteaduskonna arendus-ja prodekaani Riina Aava, kes nõustas keemia küsimuste vallas.

Töö jooksul sünteesitakse tsellulooslauraat reaktiivsel ekstrusioonil. Varieeruvateks parameetriteks on ultraheli eeltötluse kestvusaeg ja temperatuur.

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

LÜHENDID

AGU – anhüdriid glükoosi ühik

ATR – nõrgetatud täelik sisepeegeldus

CL – tsellulooslauraat

DMA - dimetüülatseetamiid

DMF - dimetüülformamiid

DMSO -dimetüülsulfoksiid

DP – polümerisatsiooniaste

FTIR – Fourieri teisendusega infrapuna spektroskoopia

Hz - herts

IL – ioonvedelik

LCA -elutsükli analüüs

MCC – mikrokristalne tselluloos

pm – pööret minutis

REX – reaktiivne ekstrusioon

UH - ultraheli

VL – vinüüllauraat

1. SISSEJUHATUS

Viimastel aastatel on ühiskonnas suurema tähelepanu all olnud inimese ökoloogilise jalajälje vähendamine. Jätkusuutliku majandamise kontekstis üritatakse vähendada inimkonna sõltuvust fossiilsetest kütustest. Biolagunevad ja taaskasutatavad materjalid on saanud selle liikumise üheks võtmeteguriks. [1]

Heaks näiteks siinkohal on tselluloos – orgaaniline molekul, mis moodustab rohkem kui 50% maakera biomassi kaalust. [1] Kuid tselluloosi kasutamine tööstuses on raskendatud, sest tegemist ei ole termoplastse ainega ning seda ei saa töödelda nii nagu tavalisi plastikuid. Siiski on tselluloosi puhul tegemist taastuva materjaliga, mis ei võistle toiduressurssidega tagades materjali jätkusuutlikkuse printsiibid. [2]

Tselluloosimolekulite vahel esinevad vesiniksidemed takistavad tselluloosi lahustumist tavapärastes lahustites sealhulgas ka vesikeskkonnas. Töödeldavust saab parandada OH-rühmade osalise või täieliku asendamisega. Protsessid nagu tselluloosi esterdamine annavad aluse tselluloosi derivaatidele, mis on aga termoplastselt töödeldavad. [3]

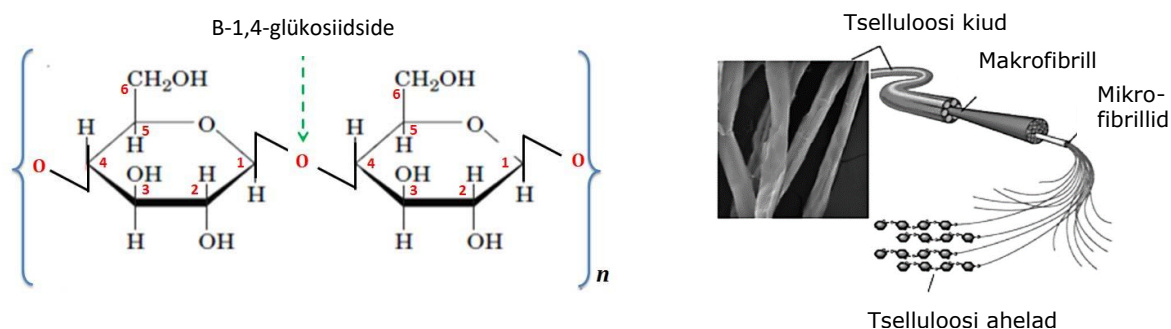
Töös uuritakse tselluloosi ümberestendamise protsessi efektiivsuse suurendamist reaktiivsel ekstrusioonil, läbi ultraheli eeltöötuse. Leides eeltöötlusele optimaalse temperatuuri ja ultraheli kestvusaja. Valmistatavaks materjaliks on tsellulooslauraat, mille saamiseks kasutatakse vinüüllauraati (VL), dimetüülsulfoksiidi (DMSO), ioonvedelikku 5 – metüül – 1, 5, 7 – triaso – bitsüklo [4.3.0] non – 6-eeniumatsetaati ([mTBNH][OAc] ehk IL), ioonvedelikust katalüsaatorit ([mTBNH]) ja mikrokristalset tselluloosi (MCC). Tselluloosi ümberestendamise efektiivsust uuritakse Fourier-teisenduse infrapunaspektroskoobiga ehk FTIR-iga ja lahustuvuskatsete abil neljas erinevas polaarses lahustis. Eesmärgiks on jõuda reaktiivse ekstrusiooni teel tootetud materjali asendusastme suurendamiseni eeltöötuse tõhustamisega.

Teoreetilises osas antakse ülevaade tselluloosi lahustamisest ja ioonvedelike kasutamisest lahustamisprotsessis. Tuuakse välja erinevused tselluloosi ja sünteetava tselluloosi estri omaduste vahel. Samuti antakse aimu töös kasutatavast ekstrusiooni protsessist ning ultraheli eeltöötuse mõjust.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Tselluloos ja selle lahustamine

Tselluloos on hargnemata ahelaga glükoosimolekulidest koosnev polüsahhariid, mille monomeerid on ühendatud β -1,4-glükosiidsidemetega (joonis 1.1). Ühes anhidriid glükoosi ühikus (AGU – *anhydroglycose unit* ingl) on kolm hüdroksüülrühma ühenduses kovalentsete sidemetega C2, C3 ja C6-ga (teise, kolmanda ja kuuenda süsinikuga) glükoosiahelas. OH-rühmad moodustavad vesiniksidemeid teiste glükoosimolekulide OH-rühmadega, mille tulemusena on tselluloosil mikrofibrillne struktuur (joonis 1.2). Mikrofibrillides makromolekulide asetus ei ole alati kindla korrapäraga, mistõttu leidub aines nii amorfseid kui ka kristallilisi piirkondi. [3] Tselluloosi molekulide polümerisatsiooniaste (*DP – degree of polymerization* ingl) jääb sõltuvalt saamisviisist vahemikku 100 – 300 AGU mikrokristalse tselluloosi jaoks, kuid ka kuni 20 000 AGU puuvillast saadud tselluloosiahelas. [4]



Joonis 1.1 (Vasakul) tselluloosi ahela struktuur kahe glükoosiühiku (AGU) näitel [5]

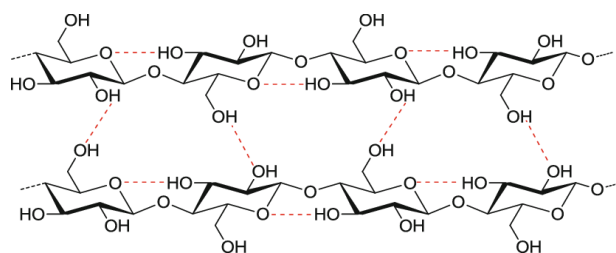
Joonis 1.2 (Paremal) tselluloosi mikrofibrillse struktuuri hierarhia [6]

Tselluloosi töötlemiseks tuleb see esmalt lahustada. Laialt on levinud tselluloosi lahustamine kangete hapete lahustes (H_2SO_4 , HCl). Kuid selliste meetodite puhul on keeruline kontrollida funktsionaalrühmade asendusi tselluloosi makromolekulis. Samuti ei ole need meetodid kuigi keskkonnasõbralikud. [3] Viimastel aastakümnetel on tehtud ka palju katseid välja töötada uusi lahustisüsteeme tselluloosi lahustamiseks. Näideteks siinkohal dimetüülsulfoksiid/tetrabutüülammooniumfluoriid ehk DMSO/TBAF (Ciacco, Liebert, Frollini ja Heinze, 2003) [7] ja NaOH /uurea (Cai & Zhang, 2005) [8]. Siiski on need lahustid kas kallid või rakendatud rasketes tingimustes. [9]

Linearse homopolümeerina ei tundu tselluloos keeruka struktuurina, kuid selle lahustumine on tänapäevalgi väga keeruline. Paljud tegurid muudavad tselluloosi makromolekuli tavalistes lahustites lahustumatuks. Tselluloos oma loomulikul kujul on

väga pikk polümeer. Selle kõrge polümerisatsiooniaste takistab molekulide ühtlast jaotumist lahustis. Tselluloosi struktuuriga oligomeerid (näiteks glükoos), mille DP on alla 10, lahustuvad lihtsates lahustites, nagu vesi. Tselluloosi molekul on vees võimeline ainult punduma. See on defineeritud kui protsess, kus lahusti (vee) molekul tungib läbi polümeeri teatud määral kuid, jätab makromolekuli mahu ja füüsikalised omadused oluliselt muutmata. Alles jääb tahke või pooltahke aine. Seevastu täielik lahustumisprotsess hävitab polümeeri supermolekulaarse struktuuri - iga polümeeriahel on piiratud lahusti molekulidest ning just lahusti ja polümeeri parema interaktsiooni tõttu on tulemuseks selge lahus, kus polümeerimolekulid on dispergeeritud lahustis. Sama vedelik võib sõltuvalt katses kasutatud tingimustest ja sünteesitud materjalist toimida lahusti või lihtsalt punduva aina. Määravateks parameetriteks on näiteks lahustamise aeg ja temperatuur. [7]

Lisaks pakuvad väljakutset tselluloosi makromolekulide vahelised vastasmõjud. Kolm hüdroksüülrühma AGU kohta võimaldavad vesiniksidemete teket (joonis 1.3). Nende lõhkumiseks on vaja suure vesiniksidemete moodustamis võimega lahusteid. [7]



Joonis 1.3 Tselluloosiahelate vahel olevate vesiniksidemete võrgustik [10]

2.1.1 Tselluloosi lahustamine ioonse vedeliku keskkonnas

Ioonne vedelik (*IL – ionic liquid* ingl), kui vedelas olekus sool (sulamistemperatuur alla 100°C) koosneb katioonidest ja anioonidest [11]. Ioonsed vedelikud on atraktiivsed nende madala aururõhu ja taaskasutatavuse tõttu. IL omadusi saab kohandada katioonide ja anioonide muutmise. Need on paljulubavad lahustid tselluloosi lahustamiseks. [9]

On välja pakutud oletuslik tselluloosi lahustumisprotsess ioon vedelikes, mille käigus IL molekulid puutuvad kokku tselluloosikiudude pinnaga, millele järgneb nende difusioon tselluloosikiudude vahele, põhjustades tselluloosiahelate vaheliste vesiniksidemete katkemist IL katioonide ja anioonide kooskõlastatud tegevusena. Järgnevalt on näha kas ühtlaselt dispergeeritud tselluloosi molekule IL lahuses või tselluloosiahelate agregaatidega tselluloosi/IL lahust. [6]

Molekulaartasandil tekivad tselluloosi hüdroksüülrühmade ja ionse vedeliku vahel konkureerivad vesiniksidemed, mis suudavad lõhkuda tselluloosi makromolekulide vahelisi vesiniksidemete struktuuri. Üldjuhul toimib anioon vesiniksideme aktseptorina ja katioon vesiniksideme doonorina. Siiski on katiooni roll lahustumismehhanismis endiselt vaieldav. [12]

IL kasutamine on hea viis asendada ohtlikke kemikaale tselluloositööstuses. Huvi ionsete vedelike vastu on alates 1990. aastate lõpust kiiresti kasvanud ning need on osad paljudes teadusuuringutes ja ka tööstuslike rakenduste valdkondades, sealhulgas farmaatsia, analüütiline keemia ja materjaliteadus. Ionsed vedelikud pakuvad oma ainulaadsete omadustega tselluloositehnoloogia valdkonnas paljutöötavat alternatiivi traditsioonilistele lahustitele. [12]

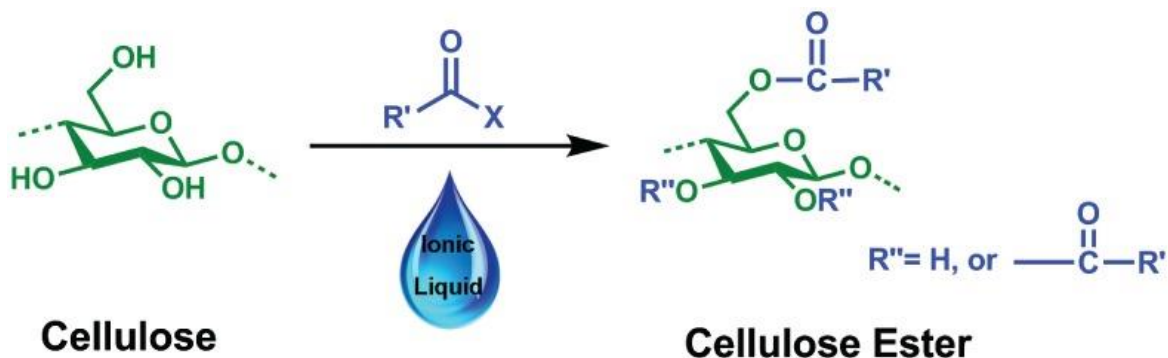
Kuid vaatamata nendele suurepärasele omadustele on IL ka mõned puudused: tselluloosi pikk lahustumisaeg ja tekkinud lahuse kõrge viskoossus, mis raskendab edasist tselluloosi modifitseerimist. Nende probleemide lahendamiseks välja töötatud IL/DMSO (ioonvedelik/dimetüülsulfoksiid) kaaslahusti süsteem. On leitud, et kaaslahusti süsteem on tselluloosi lahustamiseks tõhusam kui puhas IL. Aprotoonsete polaarsete lahustite, nagu DMSO, lisamine ei vähenda mitte ainult lahustunud lahuse viskoossust, vaid ka steerilist takistust. [9]

2.2 Tsellulooslauraadiks ümberesterdamine

Tselluloosi ümberesterdamine vinüüllauraadiga peetakse puhtaks tehnoloogiaks, sest reaktsiooni järelproduktiks on vinüülalkohol, mis ei reageeri teiste reaktiividega lahuses ja aurustub juba toatemperatuuril lahusest välja. [3] Tsellulooslauraadi (*CL – cellulose laurate* ingl), mida saab kasutada kilede tootmiseks ilma plastifikaatorita, valmistamiseks on seni kasutatud laurüülkloriidi või laurhapet, kuid neid reaktiive kasutades tekib tihti happeline keskkond ja seega tselluloosi degradatsioon. Ümberesterdamine sarnaste vinüülestritega näiteks vinüüllauraadiga on võrreldes esterifitseerimisega kergem ja efektiivsem. Selle kasutamine on ka keskkonnasõbralikum kui lauroüülkloriid või laurhape. [9]

Tselluloosi polümeeri AGU ühikus on kolm hüdroksüülrühma, millede asendamine pakub häid võimalusi tselluloosiderivaatide kasutamisel toodeteks vormimisel (joonis 1.4). AGU maksimaalne asendsuaste (*DS – degree of substitution* ingl) on kolm. Tulenevalt hüdroksüülrühmade sarnasest reaktiivsusest on tselluloosi ümberesterdamise

regioselektiivsust (keemilise sideme katkemist või moodustamist teatud aatomi juures [13]) keeruline kontrollida. Kõige kergemini (umbes 10x kiiremini) reageerib C6-nda hüdroksüülrühm, võrreldes C2 ja C3 OH-rühmadega, mis on tulenevalt tselluloosi AGU rühma struktuurist rohkem takistatud. [3]



Joonis 1.4 Tselluloosi ümberesterdamise reaktsioon ioonvedelike keskkonnas [14]

On hästi teada, et pikad alifaatsed ahelad nt rasvhapped on hüdrofoobsed, kuid tselluloos ise on pigem hüdrofiilne [9]. [Tselluloos omab tegelikult amifiilseid omadusi ehk on nii hüdrofiilne (OH-rühmad ekvatoriaalsel positsioonil) kui ka hüdrofoobne (C-H sidemete tõttu aksiaalsel positsioonil), kuid keskendudes OH-rühmade poolt tekitatud omadustele tselluloosis, siis on tegemist hüdrofiilse molekuliga [12]]. Mida rohkem pikki alifaatseid külghelaid tselluloosiahelasse asendub OH-rühmade asemele, seda hüdrofoobsem on ka molekul. Näiteks on tsellulooslauraadist valmistatud kiled hüdrofoobsed. Seda ilmsetab varem valminud uurimustöö selles vallas, kus DS suurenemisega 1,97-lt 2,74-le suurenes veekontakti nurk $96,3^\circ$ -lt $120,7^\circ$ -le [9]. Lisaks vastutavad tselluloosi molekuliga ühendatud pika ahelaga rasvrühmad tsellulooslauraadi parema termilise stabiilsuse eest kui modifitseerimata MCC. [9]

Modifitseerimata tselluloosist on raske kilesid moodustada, samas suhteliselt kõrge asendusastmega tsellulooslauraat võib pärast kloroformis lahustamist kergesti kilet moodustada. DS suurenemisega muutub tsellulooslauraat elastsemaks. Tõmbe deformatsioon katkemisel suureneb 49,99%-lt 116,00%-le DS-i kasvuga 1,97-lt 2,74-le. [9] Seega võib öelda, et tsellulooslauraadi sünteesil on tähtsaks omaduseks kontroll asendusastme üle.

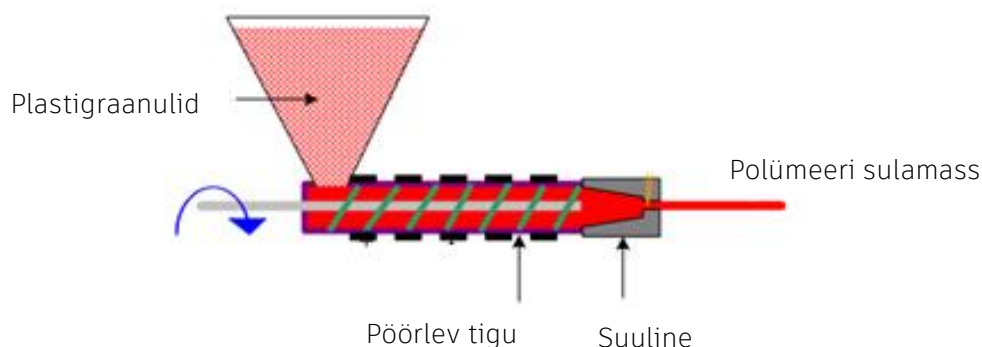
2.2.1 Tsellulooslauraadi lahustuvus

Kui jagame lahustid rühmadesse, siis kõigepealt saab neid jagada kaheks – polaarsed ja mitte-polaarsed. Vastavalt lahustavad polaarsed lahustid polaarsete aineid ja mitte-polaarsed lahustid mitte-polaarseid aineid. Samuti võib lahusteid jagada ka aprotsoonseteks ja protsoonseteks. Aprotsoonsete lahustid osalevad lahustumises nukleofiilsete reaktsioonide kaudu. Seevastu protsoonsete lahustid omavad N-H ja O-H sidemid ja suudavad tekitada seetõttu vesiniksidemeid [15].

Pika alifaatse rühma lisamine tselluloosi molekulile, vähendab selle polarsust. (Lühike alifaatne rühm nagu atsetaatrühm ei vähenda polarsust, vaid käitub just polaarsete molekuliosana, seetõttu tselluloosatsetaat on polaarsete omadustega kuid mitte tsellulooslauraat [16].) See tähendab, et kõrge asendusastmega tsellulooslauraat ei lahustu hästi polaarsetes lahustites. Seda just seetõttu, et molekulisse on lisandunud rohkesti mitte-polaarseid pikkasid rasvhapete rühmasid. Seega saab tsellulooslauraati, millel on kõrge asendusaste, lahustada vähem polaarsetes lahustites nagu kloroform, mida peetakse üldjuhul mitte-polaarseks [9]. Tsellulooslauraat, millel on aga madal asendusaste lahustub paremini polaarsetes lahustites nagu DMSO. Antud aspekti kinnitab ka käesoleva bakalaureusetöö lahustuvuskatse tulemus (5.2 Lahustuvuskatse analüüs). Täpset asendusastet tuleks siiski kontrollida Tuumamagnetresonants analüüsiga [3]

2.3 Ekstrusioon ja reaktiivne ekstrusioon (REX)

Kaks laialtlevinud plastmasside töötlemisviisi on survevalu ja ekstrusioon. Ekstrusiooniga saab toota keerulise profiiliga tooteid. Tööpõhimõte seisneb ekstruuderis materjali homogeniseerimisel ja termoplastseks muutmisel. Ekstruuder koosneb välimisest silindrist ja seesmisest pöörlevast teost (joonis 2.1). Materjali soojenemine on silindri ja teo vahel toimuva hõõrdejõu tulemus. Lisaks kasutatakse vajadusel välist soojendusallikat. [17]



Joonis 2.1 Ühe teoga ekstruuderi siselõige. Materjal sisestatakse ülevalt lehtrist, mis liigub teo pöörlemise suunas silindris edasi ning soojeneb. Sulamass väljutatakse kitsamast suulisest silindri lõpuosas. [18]

Ekstrusiooni kasutatakse eelkõige termoplastsete materjalide vormimiseks. Tselluloosiestri valmistamiseks saab kasutada reaktiivse ekstrusiooni meetodit (REX). See tähendab, et ekstruuder ise on keemiline reaktor, kus toimub tselluloosi esterdamine ja hiljem materjali vormimine. [3]

Ekstrusioonitehnoloogia sobib tselluloosi ümberesterdamise protsessi jaoks hästi, sest on vaja ainete lisa segamist ja soojendamist jätkuvas protsessis. Varem tehtud töö tulemusel on selgunud, et võrreldes traditsiooniliste tselluloosilahuste reaktoritega on REX-i puhul suurem protsessieffektiivsus, väike lahustite kasutamiskogus ja protsess ei vaja lisaks ohtlikke kemikaale. Kõige suurem kasu tuleb REX-i puhul välja suurte koguste materjalide töötlemisel, kus on võimalus saada ühtlane materjalivoog suhteliselt lihtsas protsessis. Miinuseks võib tuua ainete termilise lagunemise kõrgetel temperatuuridel ja mõnede reaktsioonide puhul vähest viibimisaega reaktoris. [3]

2.3.1 REXI-i kasutamise mõju tsellulooslauraadi sünteesil

Põhjus miks võiks tselluloosi modifitseerimiseks eelistada just reaktiivset ekstrusiooni seisneb selles, et võrreldes reaktoris sünteesiga on REX-i puhul võimalik saavutada kõrgem tselluloosi asenduste märkimisväärselt vähema ajaga [19]. Stuttgarti ülikoolis tehtud uuringus saavutati tsellulooslauraadi sünteesil asendusaste 2,4 temperatuuril 80°C 1-4 tunnisel reaktsioonil [20]. Seevastu reaktiivne ekstrusioon võib toimuda lisaks palju suuremate MCC kogustega (kuni 20 massiprotsenti segust) ja ka ainult 10 minutilise reaktsioonijaga, et saavutada kõrge DS. Jaapani uurimusrühma Romain

Milotskyi eestvedamisel [19], saadi asendusastmeks 2,73 reaktsioonijaga 10 minutit. Lisaks tõstis DMSO lisamine CL asendusastet.

Samas uurimistöös leiti, et temperatuuril on DS-le märkimisväärne mõju. Reaktiivsel ekstrusioonil on madalate temperatuuride korral ümberestendamise reaktsiooni algus suhteliselt aeglane võrreldes kõrgemate reaktsioonitemperatuuridega. Näiteks on 1-minutilise reaktsiooni korral saadud reaktsioonitemperatuuril 80°C asenduaste 0,3 ja 120°C juures asendusaste 2,15. Siiski on kõigil juhtudel reaktsioon 10 minutiga lõpule viidud ja saadud isegi madalal temperatuuril (80°C) 10-minutilise ekstrusiooni järel DS väärtus 2,20. Optimaalne temperatuur kõrgeima asenduastme saavutamiseks kuni 10-minutilise reaktsioonijaga jooksul on 120°C. Reaktsioon, mis viidi läbi 165°C juures, näitas veidi madalamat DS kui reaktsioon 120°C juures. [19]

Tselluloosi I, mis on looduslik molekuli esinemise vorm, muundub reaktsiooni käigus tsellulooslauraadi molekuliks, millel on suurem kogus amorfset faasi, kui modifitseerimata tselluloosil. CL sünteesi eesmärgiks on saada termoplastne aine ehk materjal, milles oleks võimalikult vähe kristallilist osa. [19] On täheldatud, et liialt kõrgetel temperatuuridel toimub tsellulooslauraadi sünteesil lauraatrühmade kristallumine. Pikad alifaatsed rühmad pakivad ennast üksteise peale kihiti moodustades kristallilisi piirkondi. [21] Seetõttu ei ole ka liiga suur DS soovitud nähtus CL sünteesil, kui soovitakse saada sellest heade omadustega kilet. [19].

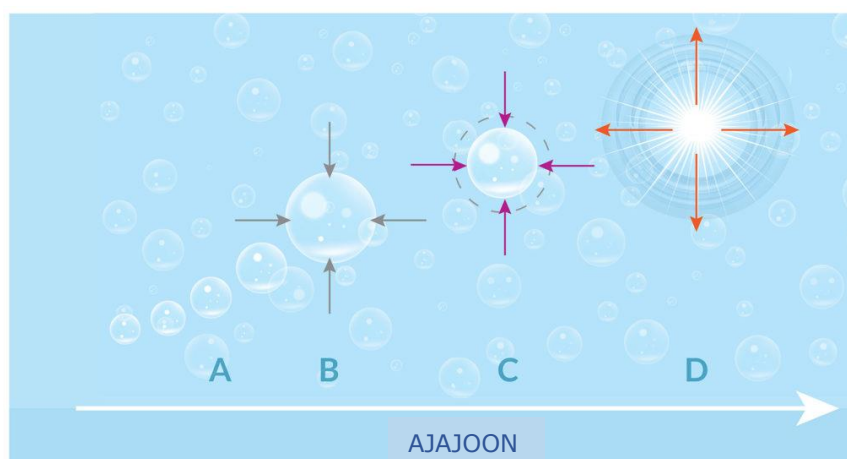
2.4 Ultraheli mõju

Ultraheli (UH) on kõrgsageduslik heli, mille sagedused on suuremad kui 20 000 Hz [18]. Ultraheli lainepikkus sõltub heli levimise keskkonnast, kuna helikiiruse levik erinevates keskkondades on erinev - õhus 340 m/s ja vees 1500 m/s. Heli levik sõltub keskkonna omadustest näiteks tihedusest. [22]

Ultraheli, mille lainepikkus on suurem kui molekulidevahelised sidemed, ei suuda mõjutada ainet keemiliselt muutes aatomitevahelisi sidemeid. Tselluloosi vesiniksidemete pikkuseks võib hinnanguliselt pidada ühte nanomeetrit [23]. Mis on kordades väiksema lainepikkusega kui ultraheli, mida antud bakalaureusetöös kasutatud 40kHz ultrahelivann võib läbi vesikeskkonna liikudes lahusele anda [24].

Ultraheli mõjutab lahuseid kavitatsiooni teel (joonis 2.2). Ultrahelilaineid olenevalt sagedusest tekitavad lahuses ülipalju liikuvaid helifronte (laineid) ning iga laine liikumise suunas tekib osakeste kuhjumise tulemusena kõrgem rõhk. Samal ajal tekib laine taga

madal rõhk, milles vedelik aurustub (madalas rõhus vedeliku keemistemperatuur langeb) ja tekitab lahusesse mulle ehk aurustunud vedelikku või ka lihtsalt varem vedelikus lahustunud gaase. Mullide tekkimine on väga kiire protsess, sest ultrahelilaineid on vedelikus palju. Ehk kõrgete ja madalate rõhkudega piirkonnad vedelikus vahelduvad. Madala rõhuga piirkonnas vedelik aurustub ehk tekivad mullid. Sama kiiresti tõmbuvad kõrge rõhuga piirkonnas mullid uuesti kokku ja lõpuks n-ö plahvatavad eraldades suure koguse energiat molekulaartasandil. [25], [26], [27], [28]



Joonis 2.2 Kavitatsioonimulli areng. A – madala rõhuga piirkonnas tekivad vedeliku või lahustunud gaaside aurustumisel mullid, B – mull suureneb auru või gaasi osakeste migreerumisel selles, mistõttu rõhk selles suureneb, C – mull hakkab tõmbuma kokku, kui väline rõhk hakkab suurenema, D – mull lõhkeb, kui pindpinevus jõud mulli piirpinnal ületatakse, eraldades suure koguse energiat. [29]

Mullide tekkimine lahuses on peaaegu adiabaatiline protsess (puudub soojusvahetus keskkonnaga) ja kõik töö läheb paisumistööks. Rõhk võib tõusta mulli sees või piirpinnal kuni 400 MPa-ni, mille käigus tekib suur kogus energiat [30]. Säärased tingimused suudavad mõjutada aine reageerimisvõimet tekitades nihkepingeid, mehaanilist stressi, või lokaalseid temperatuurimuutusi aines. [25], [26], [27], [28]

Ultraheli kasutades saab kiirendada reaktsioonide kulgu, sest see käitub nagu katalüsaator. Samuti kiireneb tahke aine lahustuvuse kiirus vedelikus kuna reaktsioonis osalevat ainepinda saab suurendada osakese lõhkumisega. Lainete poolt tekitatud mehaanilise segamine kiirendab tselluloosi molekulide liikumist ja kokkupõrkeid, suurendades näiteks vedelike või lahustunud ainete difusiooni tselluloosikiududesse ja sealt välja. See aitab vähendada kahjulike lisainete sisaldust protsessides neid asendades. [25], [26], [28]

On tõestatud, et mehaanilised jõud on kõige tõhusamad sagedustel alla 100 kHz [31]. Antud töös kasutatakse 40 kHz ultrahelivanni eeltöötlusena reaktiivsele ekstrusioonile, et kiirendada tselluloosi lahustamise ja ümberesterdamise reaktsiooni. Selleks valmistatakse reaktsioonisegu ning töödeltakse seda ultraheliga erinevatel temperatuuridel. Hiljem valitakse üks temperatuur ning tehakse eeltöötlus ultrahelivannis lahustele erinevate kestvusaegadega (30 - 90 min).

3. PRAKTILINE OSA

Materjali valimistamise protsess viiakse läbi Biopolümeeride tehnoloogia laboris Tallinna Tehnikaülikoolis. Koosneb viiest osast: segu valmistamine, eeltöötlus UH-vannis, segu reaktiivne ekstrusioon, saadud filamendi pesemine ja lõpptöötlus. Hiljem analüüsitakse materjali lahustuvuskatse ja FTIR tulemusi, et anda hinnang reaktsiooni efektiivsusele.

3.1 Kasutatavad materjalid

Antud töös kasutatakse esterdamise reagentina vinüüllauraati (VL) Wacker Chemie AG, $\geq 98,0\%$, CAS nr 2146-71-6, lahustamiskeskkonnana ioonset vedelikku 5-metüül-1,5,7-triaso-bitsüklo[4.3.0]non-6-eeniumatsetaati ($[mTBNH][OAc]$) Lioutin Group OY, $\geq 98,0\%$ ja lisaks väike kogus selle katalüsaatorit ($[mTBNH]$) ning kaaslahustina dimetüülsulfoksiid (DMSO) – Fisher Chemical, 99,9%, CAS nr 67-68-5. Tselluloos on mikrokristallilise α -tselluloosi (MCC) kujul – Carl Roth, CAS nr 9004-34-6, tihedusega 1.5g/cm^3 . Ioonvedeliku ja kaaslahuse süsteemi nimetatakse töös edaspidi lahuse süsteemiks (IL+DMSO).

3.2 Segude valmistamine

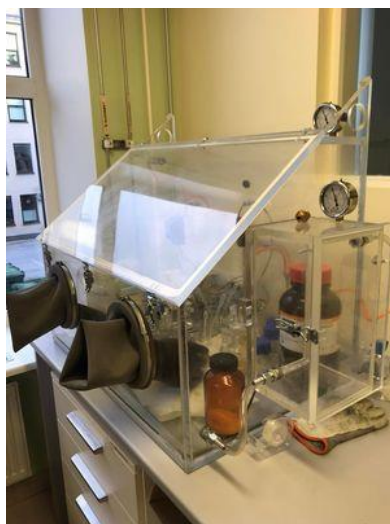
Segusid valmistatakse kindakapis inertgaasi – lämmastikuaatmosfääris (joonis 3.1). Et tagada lähteainete mitte-saastumine õhuniiskusega. Segude kokkusegamine toimub 20-50 ml kaaluklaasides, mis on pealt suletavad korgiga. Ainete koguste arvutusteks on lähtutud parameetritest (tabel 3.2), mis on eelnevalt kokkulepitud juhendajaga. Aineid on kokku viis (tabel 3.1) ning need lisatakse segusse järjekorras: MCC, esterdamise reagent, ioonvedelik, kaaslahusti ja katalüsaator. Segu segatakse mehaaniliselt klaaspulgaga kuni komponendid on omavahel ühtlaselt jaotunud. Seejärel suletakse korgiga ja tuuakse kindakapist välja, misjärel suletakse purk lisaks parafiinkilega.

Tabel 3.1 Segude retsept

MCC	Mikrokristalne α -tselluloos	16,7%	1,67 g
IL (ioonvedelik)	[mTBNH][OAc] 5-metüül-1,5,7-triaso- bitsüklo[4.3.0]non-6- eeniumatsetaat	16,7%	1,67 g
Kaaslahusti	DMSO Dimetüülsulfoksiid	16,7%	1,67 g
Esterdamise reagent	VL Vinüüllauraat	46,6%	4,66 g
Katalüsaator	IL superalus [mTBNH]	3,3%	0,33 g
Kokku		100%	10 g

Tabel 3.2 Segus olevate ainete arvutusparameetrid kokkulepitud juhendajaga

Segu kogukaal	10 g
Solventi kaalu vahekord (DMSO:IL)	1:1
Solventi (DMSO:IL) kogukaal	2x MCC kaalust
Tselluloosi AGU ühiku kohta	2 VL molekuli
Katalüsaatori kaal	10% Solventi (DMSO:IL) kaalust



Joonis 3.1 Segude valmistamine kindakapis. Allikas: autori pilt

3.3 Eeltöötlus ultraheliga

Antud töös uuritakse ultraheli mõju tselluloosi ümberestendamise reaktsiooni eeltöötlusele. Selleks kasutatakse ultrahelivanni GT Sonic 40 kHz sagedusega (joonis 3.2), mis on täidetud veega. Lisaks ultrahelile on vannivett võimalik soojendada temperatuurivahemikus 20 – 80°C. Algul katsetatakse UH toatemperatuuril ja võrreldakse ilma UH eeltöötluseta segu tulemustega. Seejärel katsetatakse viit erinevat UH-vanni temperatuuri vahemikus 40 – 80°C. Kokku tuleb esimese etapis teha seitse segu (tabel 3.3).

Eeltöötlus UH-vannis teostatakse kohe peale segu valmistamist kindakapis. Segu kaaluklaasis asetatakse ultraheli vanni metallvõrele, mis on eraldi kinnitatud stabiilsuse tagamiseks traatidega (joonis 3.3). Esialgu on kõik eeltöödeldavad segud UH-vannis 30 minutit. Hiljem peale segude analüüsimist minimaalseima ajaga eeltöötlusel (30 min) valitakse üks temperatuur, kus toimus kõige efektiivsem reaktsioon. Selle hindamiseks kasutatakse lahustuvuskatset ning materjalide infrapunaspektri analüüsimist. Valitud temperatuuril tehakse kolm segu eeltöötlus, ent teises etapis vahetatakse eeltöötluse aegu vastavalt 30, 60 ja 90 min (tabel 3.4).

Tabel 3.3 Esimese etapi eeltöötluse temperatuurid ja ajavahemikud

Näidise nr.	Ultraheli vanni temperatuur	Ultraheli vannis olemise aeg
1	40° C	30 min
2	50° C	30 min
3	60° C	30 min
4	70° C	30 min
5	80° C	30 min
6	toatemperatuur	30 min
7	-	-

Tabel 3.4 Teise etapi eeltöötluse parameetrid

Valitud temperatuur	Ultrahelivannis olemise aeg
...	30 min
...	60 min
...	90 min



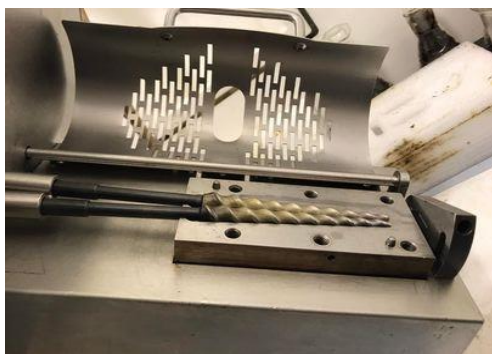
Joonis 3.2 Ultrahelivann GT Sonic 40 kHz.
Allikas: autori pilt



Joonis 3.3 Segu asetamine UH-vanni metallvõrel (pildil tühi anum) Allikas: autori pilt

3.4 Segude reaktiivne ekstrusioon

Kohe kui eeltöötlus on lõpetatud hakatakse segu ekstrudeerima Haake MiniCTW kahe mikrokoonilise kruviga ekstruuderis, millele on materjali tagasivoolutunnel pikema reaktsiooni läbiviimiseks (joonised 3.4 ja 3.5). Ekstruuderi töötemperatuur on 120 °C. Segu sisestatakse kuni 2 minuti jooksul ning sel ajal on kruvide pöörlemiskiirus 30 pm (pööret minutis). Sisestamise ajal surutakse segu pulgaga alla. Kui kõik segu on sisestatud tõstetakse pöörded 60 pm ja reaktsiooni aeg ekstruuderis on 5 min. Peale aja möödumist avatakse väljalaske ava (joonis 3.6) ning filamenti kogutakse alusklaasile.



Joonis 3.1 Ekstruuder avatuna.
Allikas: autori pilt



Joonis 3.2 Ekstruuder kokkupanduna.
Allikas: autori pilt



Joonis 3.3 Ekstruuderist väljuv tsellulooslauraadi filament. Allikas: autori pilt

3.5 Pesemine ja lõpptöötlus

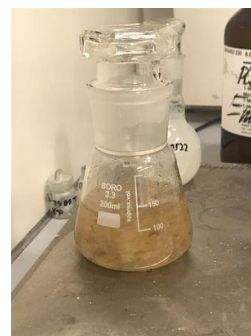
Ekstrusioonile järgneb filamendi pesemine. Selleks lõigatakse spaatliga filament peale ekstrudeerimist tükkideks (joonis 3.7) ja pannakse 125 ml destilleeritud veega magnetsegajale 1 tunniks. Seejärel kuivatatakse filament 24 h vaakumahjus 70 °C juures. Pesuvesi kogutakse kokku, et sellest hiljem eraldada uuestikasutamiseks ioonne vedelik (antud töös ioonse vedeliku regenereerimisega ei tegeletud). Peale aja möödumist võetakse filament ahjust ja peenestatakse jahvatusmasina IKA A11 basicuga (joonis 3.8). Saadud puru pestakse uuesti destilleeritud veega (joonis 3.9) kuni pesuvesi muutub läbipaistvaks. Puru filtreeritakse nutšfiltriga, pesuvesi kogutakse jällegi ioonse vedeliku regenereerimiseks ning materjal pannakse uuesti 24 h vaakumahju 70°C juurde. Tulemuseks on purustatud tselluloosiester – tsellulooslauraat (joonis 3.10).



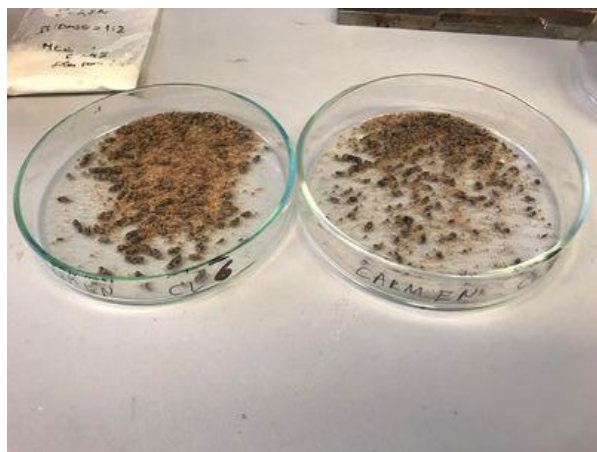
Joonis 3.4 Tükkideks lõigatud filament. Allikas: autori pilt



Joonis 3.5 IKA A11 basic jahvatusmasin. Allikas: autori pilt



Joonis 3.6 Materjali pesemine destilleeritud vees magnetsegajal. Allikas: autori pilt

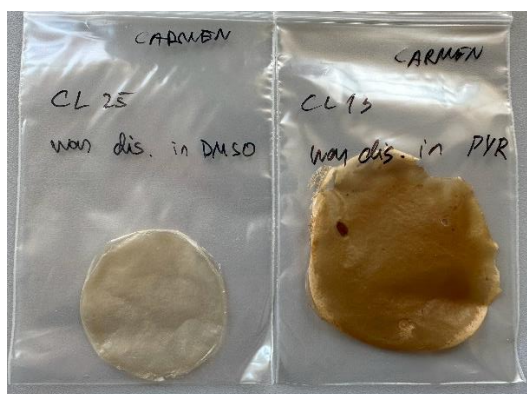


Joonis 3.7 Lõppmaterjal - tsellulooslauraat. Allikas: autori pilt

3.6 Tsellulooslauraadist kile valmistamine

Lisaks materjali sünteesile valmisid lõputöö raames sünteesitud tsellulooslauraadist ka kiled. Kasutati materjali, mis lahustuvuskatse tulemusel lahustus vastavas lahustis. Kile valmistamiseks võeti 0,3 grammi tsellulooslauraati ja 10 ml lahustit. Lahustamisprotsess oli sama, mis lahustuvuskatsetelgi (24 h magnetsegajal). Lahus valati Petri tassile ning lahusti aurustus toatemperatuuril tõmbekapi all 24 tundi. Saadud tsellulooslauraatkile pandi 24 h vaakumahju 50 °C juurde kuivama. Kogused ja protsess on võetud varem valminud uurimustööst selles vallas [9].

Valminud kiled säilitatakse LDPE gripp-kotis (joonis 3.11). Kiledega ei tehtud katseid ajalise piirangu tõttu, vaid need valmistati õppimise ja materjalist toote visualiseerimise eesmärgina.



Joonis 3.11 Tsellulooslauraadist tehtud kiled LDPE gripp-kotis. Allikas: autori pilt

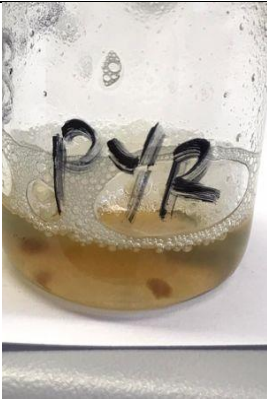
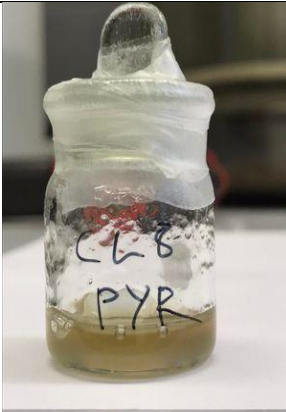
4. MATERJALIDE UURIMISMEETODID

Saadud materjali uuritakse kvalitatiivsel analüüsil Fourier-teisenduse infrapunaspetskoobiga ehk FTIR-iga (*Fourier transform infrared spectroscopy* ingl) ning lahustuvuskatsega neljas polaarses lahustis.

4.1 Lahustuvuskatse läbiviimine

Saadud erinevate eeltöötlusviisidest segudega tehakse lahustuvuskatsed, et hinnata asendamisreaktsiooni efektiivsust. Lahustuvuskatsed viiakse läbi neljas lahustis: dimetüülsulfoksiid ehk DMSO, dimetüülformamiid ehk DMF, dimetüülatsetamiid ehk DMA ja püridiinis. Selleks võetakse materjalipurust kaks suuremat tükki ning lisatakse vastav lahusti ja magnetsegamispulgake. Väike klaaspurk suletakse hermeetiliselt. Need jäetakse magnetsegajale 24 tunniks. Aja möödudes hinnatakse nende lahutuvust tabeli 4.1 alusel. Antud töös hinnatakse lahustunuks sellist keskkonda, mis on homogenne silmaga vaadates. Kuigi lahus ei ole selge, siis ei saa öelda, et on toimunud täielik lahustuvus, kus iga sünteesitud molekul on piiratud lahusti molekulidega.

Tabel 4.1 Lahustuvuse hindamise skaala koos näidispiltidega.

(1)	(2)	(3)	(4)
			
Mittelahustunud	Pundunud	Osaliselt lahustunud	Lahustunud

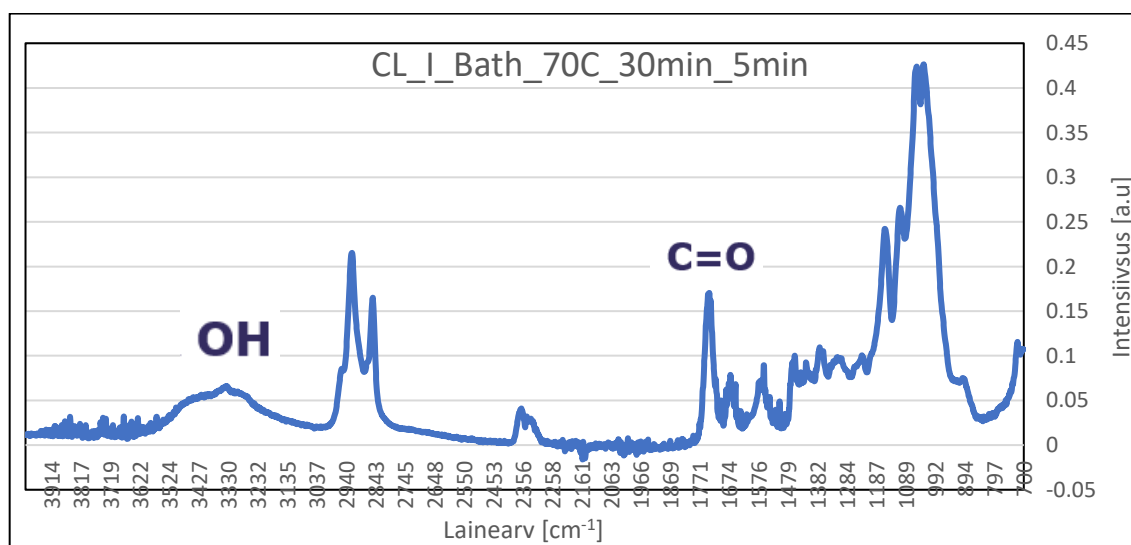
4.2 FTIR analüüs

Antud projektis analüüsitakse valmistatud materjale Fourier-teisenduse infrapunaspetskoobiga ehk FTIR-iga. Proovikäsitusviis, mida kasutatakse on nõrgendatud täielik sisepeegeldus ehk ATR (*attenuated total reflection* ingl). Proovid on võetud lainearvudel 700 – 4000 cm^{-1} , resolutsiooniga 2 cm^{-1} . FTIR instrument, mida kasutatakse on Shimadzu IRAffinity 1s, mis asub Tallinna Tehnikaülikooli Biopolümeeride tehnoloogia laboris.

4.2.1 Materjali tuvastamine proovist

Tuvastatav materjal on tselluloosi ester - tsellulooslauraat. Millel on iseloomulik infrapunaspets (joonis 4.1), kus on näha kõrget üksikpiiki lainearvudel 1600 – 1800 cm^{-1} (süsiniku kaksikside hapnikuga ehk karbonüülrühm) ja kaks kõrget piiki lainearvudel 2800 – 3000 cm^{-1} (CH_2 sidemete sümmeetriline ja asümmeetriline võnkumine). Samuti on veel märgata madalat laia piiki lainearvudel 3100 – 3600 cm^{-1} (hüdrosüülrühm ehk OH-rühm). [9]

Hüdrosüülrühma olemasolu materjalis näitab, et kõik OH-rühmad tselluloosi ahelas ei ole asendunud lauraatrühmadega. Seega saab FTIR spektrilt lugeda välja tsellulooslauraadile iseloomulikke funktsionaalrühmade olemasolu või puudumist. [4], [20]

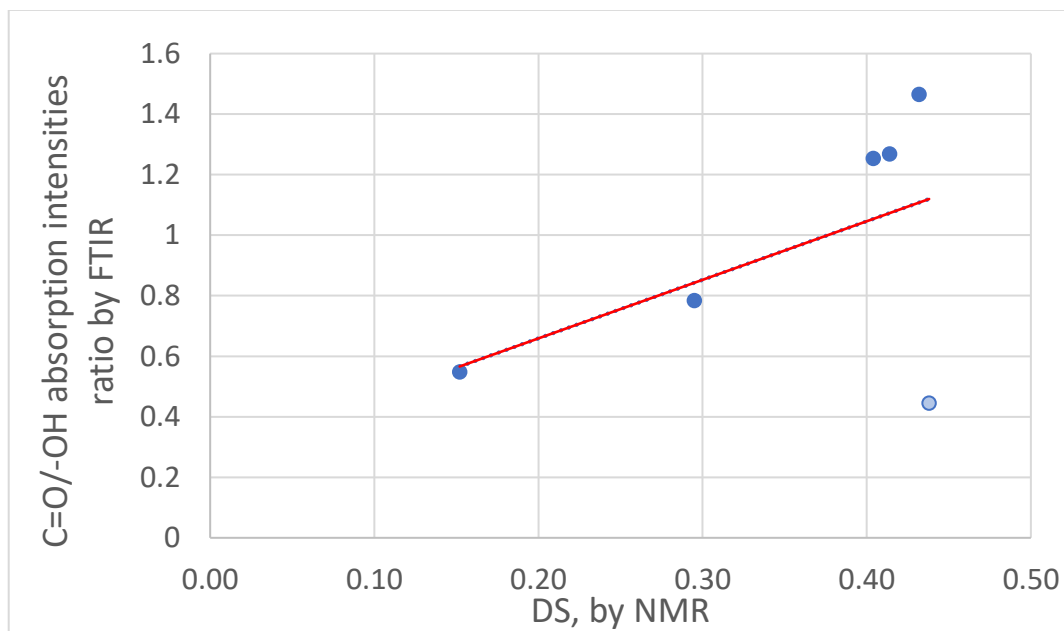


Joonis 4.1 Näidise (CL_I_Bath_70C_30min_EX_5min on näidise nimi) FTIR neelduvuse (*absorbance* ingl) graafik. Väljatoodud lai OH-piik ja terav C=O piik.

4.2.2 FTIR analüüs TMR-iga kõrvutades

Tuumamagnetresonants – TMR on analüütiline meetod, mida kasutatakse tselluloosi derivaatide asendusastme määramiseks. Analüüsides tselluloosi derivaatide TMR spektreid, täpsemalt spektrites esinevaid iseloomulikke piike või signaale, on võimalik määrata DS, mis viitab keskmisele asendajate arvule tselluloosi AGU kohta. Tegemist on meetodiga, mida peetakse usaldusväärseks ja see on laialdaselt kasutatav tselluloosestrite asendusastme määramiseks. [9]

Antud bakalaureusetöoga samal ajal läbiviidud magistritöös [32] Tallinna Tehnikaülikooli Biopolümeeride tehnoloogia laboris, on toodud välja FTIR analüüsi ja TMR järgi määratud DS sõltuvusgraafik, mis on esitatud allpool toodud joonisel (joonis 4.2). Tulemustest selgub, et C=O piigi suhe OH-rühma piigi kõrgusesse (intensiivsusesse) on võrdelises sõltuvuses TMR järgi määratud asendusastmega. Mida rohkem on materjalis vinüüllauraadi karbonüülrühma osa ja mida vähem on reageerimata tselluloosi OH-rühmasid, seda rohkem on tekkinud ka asendusi tselluloosiahelasse. Seega saab kasutada FTIR spektrite vastavate piikide kõrguste suhteid, et hinnata asendamiste efektiivsust tselluloosiahelas.



Joonis 4.2 FTIR võrdeline sõltuvus TMR tulemustega. [32]

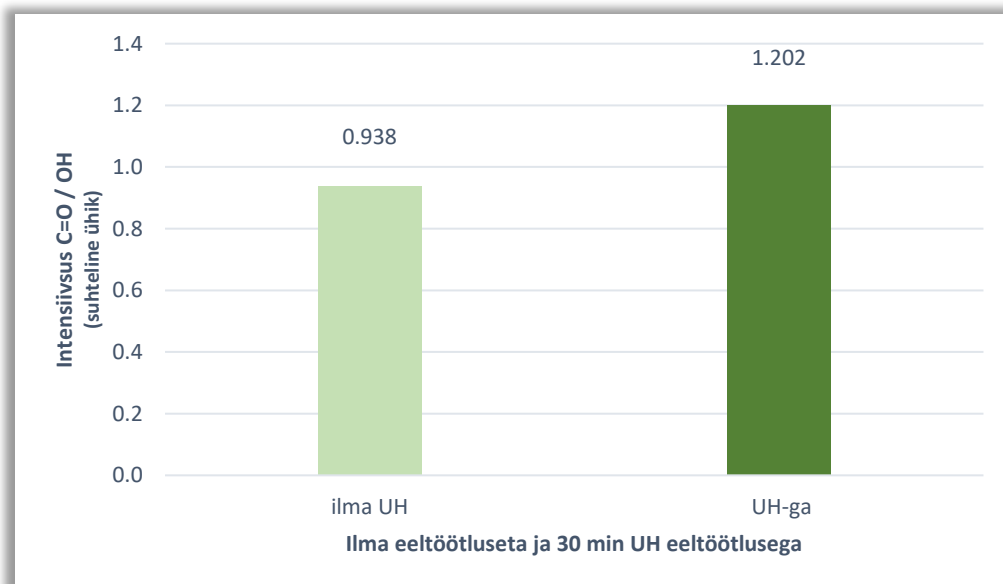
5. TULEMUSTE ANALÜÜS

5.1 FTIR analüüsi tulemused

FTIR spektrid on võetud igalt valmistatud näidiselt. Need on grupeeritud kolme kategooriasse, milles igas ühes muudeti ühte eeltöötamise parameetrit: ultraheli olemasolu, temperatuuri ja kestvusaega.

5.1.1 Eeltöötluses ultraheli kasutamise mõju ümberestendamise reaktsiooni efektiivsusele

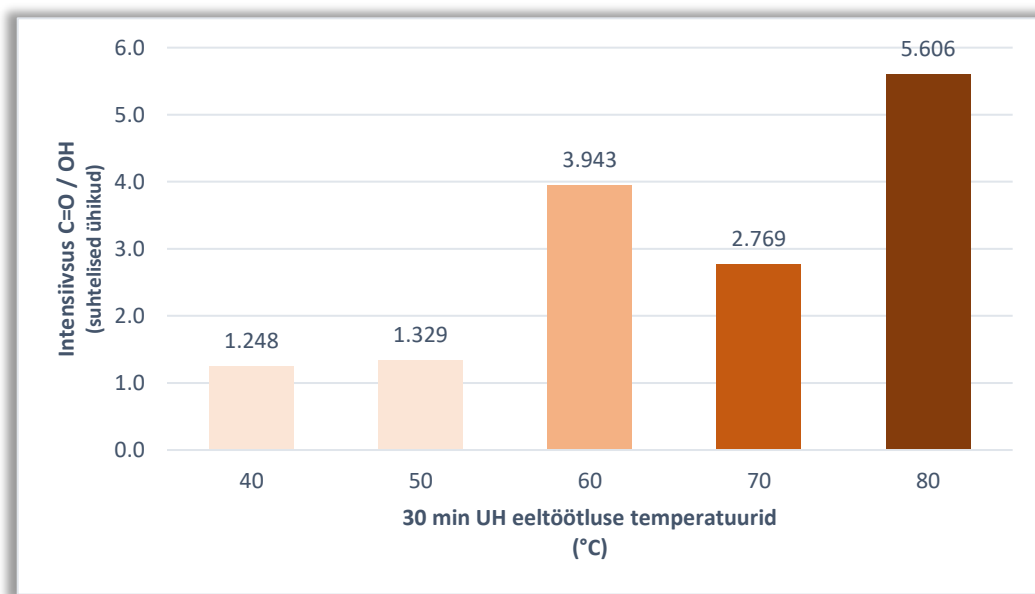
Töös katsetati esiteks ainult ultraheli eeltöötamise mõju tselluloosi ümberestendamise reaktsiooni efektiivsusele ilma temperatuuri lisamata. Graafikult (joonis 5.1) on näha, et ultraheli eeltöötusel on positiivne mõju reaktsiooni efektiivsusele. Esimesel juhul, kus UH ei kasutatud, oli reaktsiooni efektiivsus 0,938. Kuid pärast 30-minutilist ultraheliga töötlust tõusis reaktsiooni efektiivsus 1,202-ni. UH kiirendab segus olevate ainete difundeerumist tselluloosiahelate vahele, mis aitab tõsta reaktsiooni efektiivsust 28%.



Joonis 5.1 Ainult ultraheli (ilma soojedamiseta) eeltöötamise lisamine suurendab ümberestendamise reaktsiooni efektiivsust

5.1.2 Temperatuuri mõju ultraheli eeltöötles tselluloosi ümberestendamise reaktsiooni efektiivsusele

Reaktsioonikeskkonna temperatuuri tõustmisega on võimalik muuta tselluloosi ümberestendamise reaktsiooni efektiivsust. Kui ultraheli eeltöötlemise temperatuur tõuseb, siis reaktsiooni efektiivsus kasvab üle nelja korra temperatuuridel 40°C kuni 80°C (joonis 5.2).

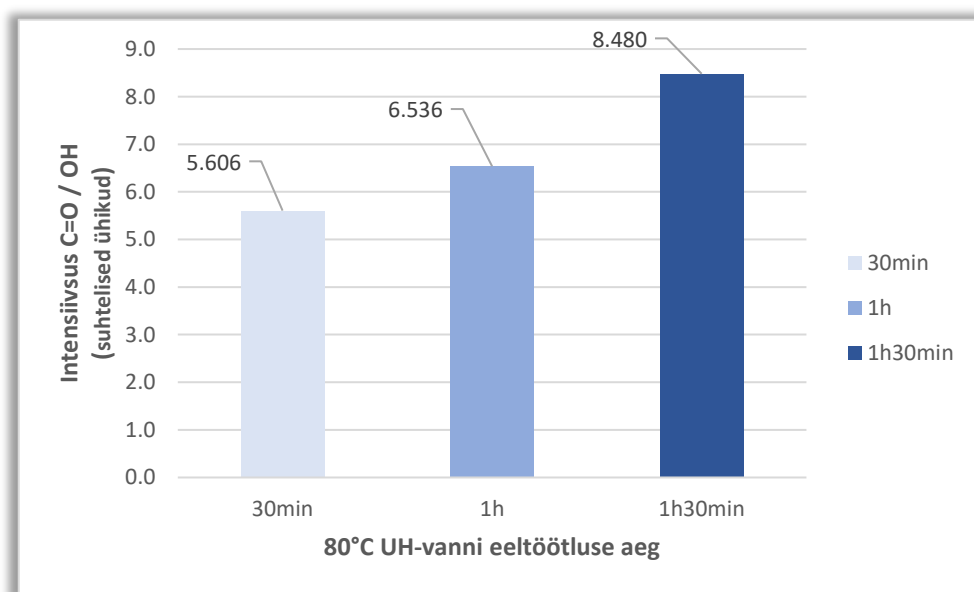


Joonis 5.2 Reaktsiooni efektiivsused erineva ultrahelivanni temperatuuridel

Graafikult on lisaks näha, et sõltuvus ei ole ühtlane. 60°C juures näib olevat efektiivsuses tõus. Katseandmeid uurides selgus, et nähtusele on lihtne põhjendus – antud segu (tehtud eeltöötlemine temperatuuril 60°C) sisestamine ekstruuderisse võttis kauem aega kui teiste segude sisestamine (tehtud eeltöötlemine temperatuuril 40°C, 50°C, 70°C ja 80°C). 60°C UH eeltöötlemisega tehtud segu viibis isegi kuni minut aega kauem ekstruuderis, kui teised näidised sellel graafikul. Seega tuleb panna lisaks temperatuurile suurt rõhku reaktsiooni viibimisajale ekstruuderis niisamuti ka ultraheli eeltöötlemisel.

5.1.3 UH eeltöötuse kestvusaja mõju tselluloosi ümberestendamise reaktsiooni efektiivsusele

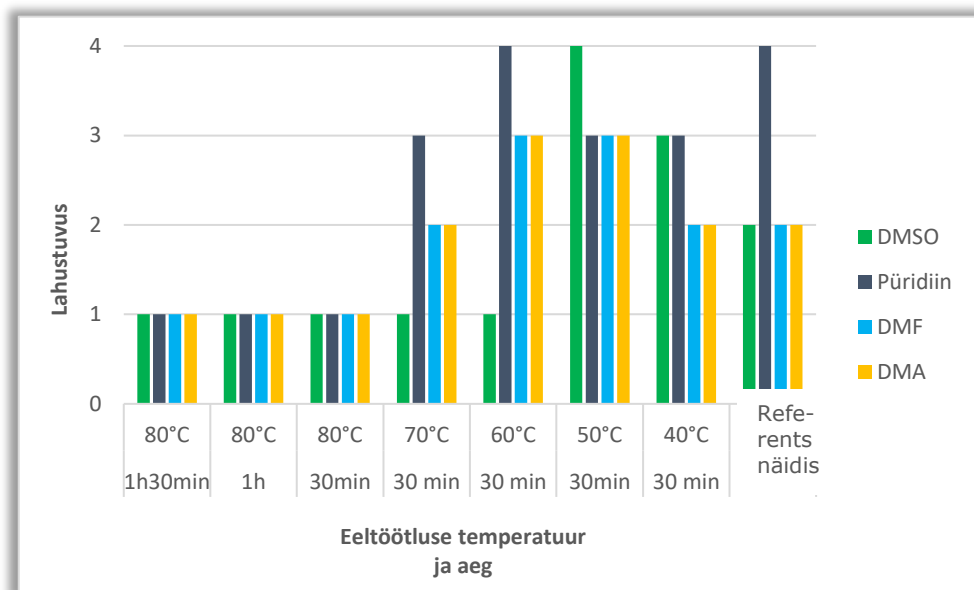
Lisaks temperatuurile mõjutab ümberestendamise efektiivsust ka eeltöötuse aeg. UH-vannis eeltöötuse pikenedes suureneb ka asendamisreaktsiooni efektiivsus (joonis 5.3). 30 min kuni 90 min kestvusajal tõuseb reaktsiooni efektiivsus iga poole tunni lisades ~17 kuni 30%. See näitab, et eeltöötus aja pikenedes saab reaktsioon toimuda efektiivsemalt, sest asendamiste tekkimiseks on pikem reaktsiooni läbiviimise periood soodne.



Joonis 5.3 Efektiivsuse tõus ultraheli kestvusaja pikenedes

5.2 Lahutuvuskatsete analüüs

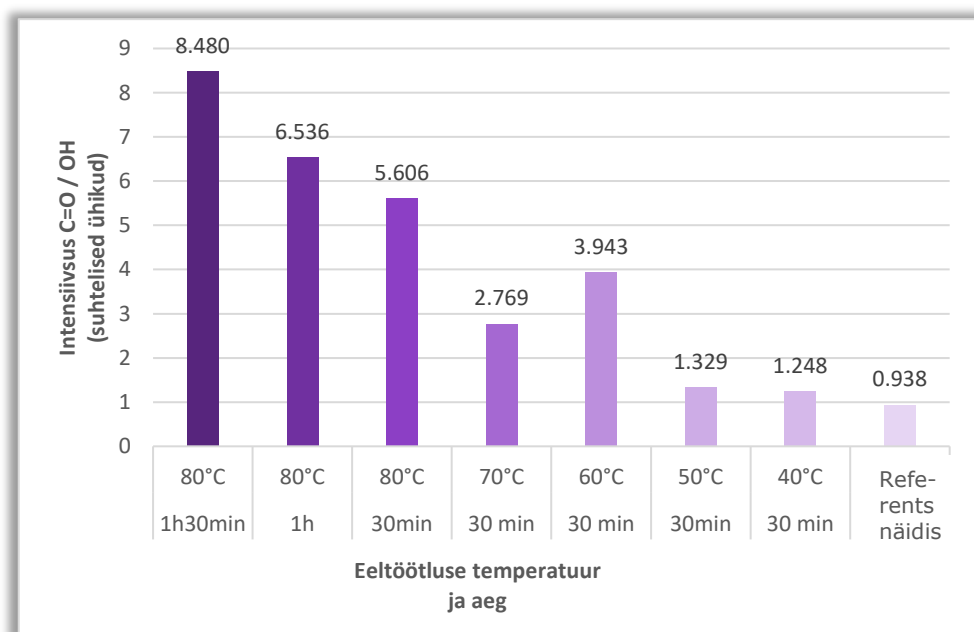
Lahustuvuskatse neljas polaarses lahustis näitas, et mida kõrgem on materjali eeltöötamise temperatuur ja kestvusaeg, seda vähem lahutub sünteetiline tsellulooslauraat nii DMSO-s, DMF-is, DMA-s ja püridiinis. See nähtus tuleneb asjaolust, et kõrgemal eeltöötamise temperatuuril ja kestvusajal on toimunud tselluloosi ahelas rohkem OH-rühma asendusi mitte-polaarsete lauraatrühma ahelatega, mis ei lahustu hästi antud polaarsetes lahustites.



Joonis 5.4 Erineva eeltöötamise temperatuuri ja kestvusajaga sünteetiline materjalide 24 h toatemperatuuril lahustuvuskatsete tulemused polaarsetes aprotsoonsetes lahustites

Lahustuvus hakkab tõusma, kui valida eeltöötamiseks madalam temperatuur ja UH eeltöötamise aeg. Siiski on näha lahustuvuse järkjärgulist vähenemist DMSO-s, DMF-is ja DMA-s, kui ei ole läbiviidud UH eeltöötlust (referents näidis). Arvatavasti on tselluloosi molekulis alles palju vesiniksidemeid, mis piiravad lahustuvust. Välja arvatud püridiini puhul, milles see lahustub hästi. Siinkohal tuleks uurida täpsemalt lahusti keemilist koostist ja lahustuvus reaktsioone tsellulooslauraadiga, kuid selle töö raames seda ei tehtud.

Lahustuvuskatsete järeldusi kinnitavad FTIR analüüsi tulemused (joonis 5.5), kus on näha, et madalamatel temperatuuridel ja väiksema eeltöötamise ajaga on reaktsiooni efektiivsus (C=O/OH) väiksem ehk on tekkinud vähem asendusi tselluloosi molekuli ahelasse.



Joonis 5.5 Erineva eeltöötamise temperatuuri ja kestvusajaga sünteesitud materjalide FTIR analüüside tulemused

Lahustuvuskatse jaoks valiti neli polaarseid aprootonset lahustit, sest arvati, et reaktsiooni käigus ei teki niipalju asendusi tselluloosi molekulile, et materjal nendes ei lahustu. Seega tuleks edaspidi teha lahustuvuskatsed ka vähem polaarsetes lahustites, kus peaksid just kõrge reaktsiooni efektiivususega näidised hästi lahustuma.

Lahustuvuskatse eesmärgiks oli lisaks reaktsiooni efektiivsuse hindamisele ka välja valida näidised ja lahustid, mille tulemusel tekib homogenne süsteem, millest saaks valmistada ka kilet.

Lahustuvuskatses on näha ka mitte-regulaarseid sõltuvusi nt 40 °C eeltöötamise ja 30 min kestvusajaga näidise juures on materjal osaliselt lahustuv DMSO-s ja püridiinis, kuid mitte DMA-s ega DMF-is. Ilmselt ei ole tselluloosi molekulis tekkinud asendused olnud ühtlased ning ühes ja samas näidises võivad olla erineva asendusastmega materjali. Seda saaks vähendada, kui ultrahelieeltöötamise ajal oleks võimalik materjali segada. Samuti võisid erinevused tekkida ka ekstrusioonil, kus materjal sisestatakse 1-2 minuti jooksul, mistõttu on antud protsessi jooksul vältimatu, et osa materjali saab rohkem töödeldud. Lisaks ei ole antud töös uuritud lahustite ja tsellulooslauraadi omavahelist interakteerumist täpsemalt ning lahustuvus võibki teatavatel juhtudel varieeruda olenevalt lahustist endast.

5.3 Protsessi tootlikkuse ja kao analüüs

Esimesel kuuel näidisel mõõdeti materjali mass peale iga protsessi lõppu ehk kokku igal näidisel 4 korda. Mõõdeti:

1. Segu algkaal
2. Peale reaktiivset ekstrusiooni kaal
3. Esimese pesu + 24 h vaakumahjus kuivatamist kaal
4. Peale materjali peeneks jahvatamist + teist pesu + 24 h vaakumahjus kuivatamist

Nt näidise CL_I_Bath_30min_50C_EX_5min

Segu algkaal: 10 g

Peale ekstrusiooni: 5,54 g

Peale esimest pesemist + 24 h vaakumahjus kuivatamist: 2,42 g

Peale jahvatamist + teist pesemist + kuivatamist 24 h vaakumahjus: 2,09 g

Tabel 5.1 Näidiste kaalud peale iga protsessi koos keskmiste väärtuste ja standardhälbega

Näidise nr	Algkaal (g)	Peale ekstrusiooni (g)	Kadu (%)	Peale 1.pesu (g)	Kadu (%)	Peale 2.pesu (g)	Kadu (%)
3	10	5.07	49%	2.19	29%	2.01	2%
4	10	5.54	45%	2.42	31%	2.09	3%
5	10	3.99	60%	2.33	17%	2.06	3%
6	10	3.84	62%	2.12	17%	1.89	2%
7	10	4.18	58%	2.37	18%	2.07	3%
8	10	5.32	47%	2.25	31%	2.02	2%
Standard-hälve	0	0.74	7%	0.11	7%	0.07	1%
Keskmine	10	4.66	53%	2.28	24%	2.02	3%

Kaod arvutati valemiga: $\frac{\text{vastava protsessi algkaal} - \text{vastava protsessi lõppkaal}}{10 \text{ g}}$

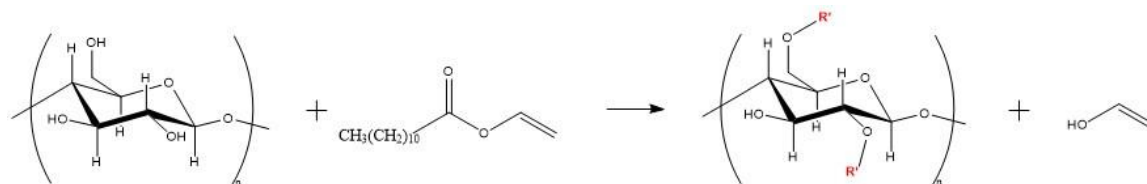
Kõikidel näidistel, millelt võeti kaalud, olid lõppkaalud sarnased (tabel 5.1). Kõikide segude algkaal oli 10 g. Ümberestdamise protsessi kõrvalproduktiks on vinüülalkohol, mis keeb toatemperatuuril ning üldjuhul muundub atseetaldehüüdiks [33], mis samuti toatemperatuuril keeb ja seetõttu võib seda lenduva ainena käsitleda, mis protsessit kaob. 10 grammi segu algkaalu juures tekib vinüülalkoholi 0,907 g. Ehk ekstrusiooni lõpuks on materjali segu mass 10 g asemel 9,093 g.

Keskmiselt läheb ekstrusiooni käigus kaotsi 53% kogu sisestatud materjalist (10 g). Visuaalselt hinnates võib öelda, et enamus sellest ei välju ekstruuderis suulisest, sest puudub pealetulev materjal, mis seda ekstruuderitigude vahelt välja lükkaks.

Materjali esimene pesemine destilleeritud vees ja sellele järgneva kuivatamisel vaakumahjus 24h läheb kaotsi keskmiselt 24% segu algaalust. Selle protsessi ajal pestakse välja ioonvedelik ja kaaslahusti. Peale filamendi jahvatamist ja teiskordset pesu ning viimast kuivatamist on materjalikadu 3%.

Kogu protsessi tootlikkust saab seega hinnata nende kuue näidise keskmiselt 20% algsegu massist (10 g). Kaod on seotud asjaoluga, et alguses segus oli sees kaaslahuti ja ioonvedelik, mis ongi pesemisprotsessi jooksul vaja eemaldada. Lisaks jäi väga palju materjali kinni ekstruuderis sisse.

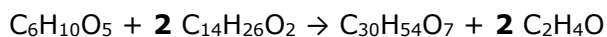
Maksimaalne väljaarvutatud saagis on 54,2% (arvutuskäik toodud allpool), kus arvestatakse, et kogu sünteesitud materjali DS = 2. Kuna sünteesitud materjali asendusastet ei arvatud antud materjalil TMR uuringut kasutades, vaid hinnati reaktsiooni efektiivsust FTIR tulemuste ja lahustuvuskatse põhjal, ei saa arvutada välja tegelikku sünteesil saadud saagist. Tehes üldistusi, et kogu materjal, mis koguti saavutas soovitud asendusastme, võib arvutada, et sünteesil saadi 37% maksimaalsest saagisest.



Joonis 5.6 Reageerinud tselluloosi ja vinüüllauraadi reaktsioon koos lõpp-produktidega – tsellulooslauraat ja vinüülalkohol

Arvutus, kui palju peaks tsellulooslauraati ja kõrvalprodukti saama:

1. Tasakaalustatud reaktsioonivõrrand



2. Komponentide molaarmassid (g/mol)

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_7$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
Tselluloos	Vinüüllauraat	Tsellulooslauraat	Vinüülalkohol
162,16	226,35	526,84	44,053

3. Algsegu oli 1,67 g MCC ja 4,66 g vinüüllauraati, järelkult tekkis produkte:

$$m_{\text{CL}} = (1,67 \text{ g} \cdot 526,84 \text{ g/mol}) / 162,16 \text{ g/mol} = \mathbf{5,42 \text{ g}}$$

$$m_{\text{vinüülOH}} = (4,66 \text{ g} \cdot 2 \cdot 44,053 \text{ g/mol}) / 226,35 \text{ g/mol} = 0,907 \text{ g}$$

5.4 Protsessi keskkonnasõbralikkus

Tulevikus on vaja leida lahendusi jäätmete hulga vähendamiseks ja keskkonnasõbralikumate alternatiivide leidmiseks. Et hinnata uute materjalide n-ö rohelisust, tuleks koostada neile elutsükli analüüs ehk LCA (*life cycle assesment* ingl). Esiteks tuleb paika panna, mis on materjali elutsükli määratlemise piirid. Näiteks ressurside kaevandamine ja töötlemine, materjali süntees, toote valmistamine, kasutamine ja jäätmekäitlus. Ühtlaselt tuleb jälgida, et LCA tegemine vastaks mingisuguse standardi või nõuete põhimõtetele (nt ISO 14040 ja ISO 14044). [34]

Antud töö eesmärgiks ei olnud väljatöötada projekti protsessi jooksul valminud materjalile LCA. Tegemist on laboris alles katsetamisjärgus oleva materjaliga ning mitmed parameetrid (REX-i seade, materjali kogus) võivad muutuda. Siiski toon välja antud protsessi E-faktori (*E-factor* ingl).

E-faktor või E-tegur on rohelise keemia valdkonnas kasutatav meede sünteesi keskkonnamõju efektiivsuse hindamiseks. Seda määratletakse kui keemilise protsessi käigus tekkivate jäätmete massi ja sünteesitud materjali massi suhet (joonis 5.7). Madalam E-tegur viitab keskkonnasäästlikumale protsessile, kuna see tähendab, et soovitud tootega võrreldes tekib vähem jäätmeid. Kõrgem E-tegur seevastu näitab vähem keskkonnasäästlikumat protsessi, sest soovitud toote ühiku kohta tekib rohkem jäätmeid. Oluline on märkida, et E-tegur on vaid üks paljudest näitajatest, mida kasutatakse keemiliste protsesside keskkonnamõju hindamisel ja seda tuleks kasutada koos muude asjakohaste parameetritega nagu energiatarbimine, veekasutus, heitkogused ja muud keskkonnamõjud, et koostada sünteesitud materjalile põhjalik LCA. [35]

$$E \text{ tegur} = \frac{\text{Algkomponentide kaal} - \text{sünteesitud materjali lõppkaal}}{\text{sünteesitud materjali lõppkaal}}$$

$$\text{Protsessi } E \text{ tegur} = \frac{10 \text{ g} - 2,02 \text{ g}}{2,02 \text{ g}} = 3,95$$

Joonis 5.7 E-teguri arvutamise valem [19] ja arvutatud E-tegur tööprotsessile

Võttes arvesse varasemas peatükis (5.3 Protsessi tootlikkuse ja kao analüüs) toodud sünteesitud materjali näidiste keskmist lõppkaalu, siis on protsessi keskmine E-tegur 3.95 (Arvutuskäigus ei ole arvestatud, et materjalist välja pestud ioonvedelikku taaskasutatakse). Numbrit saab võrrelda kui arvutada välja sarnasele kasutusvaldkonnale mõeldud materjali E-tegur ning neid kõrvutades saab hinnata kumb protsess on keskkonnasõbralikum.

KOKKUVÕTE

Uurimistöös keskendutakse tselluloosi kasutamisele jätkusuutliku majandamise kontekstis ning selle vinüüllauraadiga ümberestdamise protsessi efektiivsuse suurendamisele ultraheli eeltöötlustega. Selleks uuritakse temperatuurivahemikke (40°C - 80°C) ja kolme erinevat ultraheli kestvusaega (30, 60 ja 90 min). Sünteesitud materjaliks on tsellulooslauraat. Eeltöötlus viiakse läbi ultraheli (UH) vannis ja põhitöötlus reaktiivse ekstrusiooni teel (REX). Tselluloosi lahustamise ja ümberestdamise keskkonnaks on ionvedeliku ja dimetüülsulfoksiidi lahuse süsteem. Reaktsiooni eesmärgiks on saada kõrgem tsellulooslauraadi asendusaste (DS) tõhustades eeltöötlust.

Tselluloosi kasutamine tööstuses on raskendatud, sest tegemist on väga pika polümeeriga, milles esineb makromolekulide vahel vesiniksidemed, kuid tegemist on taastuva materjaliga, mis annab materjalile väga kõrge tähtsuse ringmajanduse võtmes. Tselluloosi lahustamine traditsioonilistes lahustite keskkonnas, nagu H_2SO_4 või HCl , on happelisuse tõttu keeruline. Seetõttu on uuritud alternatiivseid lahustisüsteeme, nagu näiteks DMSO/TBAF ja NaOH/urea. Kuid need lahustid on kas kallid või rakendatud rasketes tingimustes.

Ioonilised vedelikud (IL) on atraktiivsed lahustid tselluloosi lahustamiseks, kuna neil on madal aururõhk ja nad on taaskasutatavad. Ionvedelike omadusi saab kohandada katioonide ja anioonide muutmisega. Siiski on nende kasutamisel ka mõningaid puudusi, näiteks tselluloosi pikk lahustumisaeg ja tekkinud lahuse kõrge viskoossus. Selle probleemi lahendamiseks on välja töötatud IL/dimetüülsulfoksiidi (DMSO) kaaslahusti süsteem, mis on tõhusam kui puhas IL.

Uurimustöös kasutatakse reaktiivset ekstrusiooni, kui protsessi, kus ekstruuder ise on keemiline reaktor, milles toimub tselluloosi ümberestdamine ja järgnev vormimine filamendiks. REX-il on traditsiooniliste tselluloosilahuse reaktorite ees mitmeid eeliseid, sealhulgas kõrgem esterdamise efektiivsus, väiksem lahusti kasutamine ja lihtsustatud protsess, mis ei nõua ohtlikke kemikaale. Kuid REX-protsessis kasutatavad kõrged temperatuurid (üle 100°C) võivad põhjustada mõne reaktsioonikomponendi termilist lagunemist. Siiski on täheldatud, et temperatuuril on märkimisväärne mõju reaktsioonikiirusele – kõrgem temperatuur põhjustab kiiremaid reaktsioone.

Antud uurimistöös tähendab eeltöötlus ultrahelivanni kasutamist reaktsioonisegu omaduste muutmiseks enne selle põhitöötlemist reaktiivsel ekstrusioonil. Eeldatakse, et ultraheli eeltöötlus kiirendab tselluloosi lahustumis- ja muundamisreaktsiooni suurendades reageerivate ainete difusiooni tselluloosi kiududesse.

Tselluloosi anhidriid glükoosi ühiku (AGU) maksimaalseks teoreetiliseks asendusastmeks on 3, tulenedes kolme OH-rühma olemasolust AGU-s. Asendades osa nendest pika rasvhappejäägiga – lauraatrühmaga, muutub tekkiv materjali hüdrofoobsemaks ning sellest on omakorda võimalik valmistada kilet. Kvaliteetsete kilede süntees tselluloosi estritest sõltub eelkõige asendusastme kontrollimisest. Liiga kõrge asendusaste vähendab kile tugevust ja liiga madal jätab materjali hapraks.

Tsellulooslauraadi valimistamise protsess viidi läbi Biopolümeeride tehnoloogia laboris Tallinna Tehnikaülikoolis. See koosnes viiest osast: segu valmistamine, eeltöötlus ultraheli vannis, segu reaktiivne ekstrusioon, filamendi pesemine ja lõpptöötlus. Hiljem analüüsiti materjali lahustuvuskatse ja FTIR spektromeetriga, et anda hinnang reaktsiooni efektiivsusele.

Bakalaureusetööga samal ajal läbiviidud magistritöös uuriti tsellulooslauraadi asendusastme määramist TMR ja FTIR analüüsi abil. Uuringus leiti, et TMR järgi määratud asendusastme ja FTIR analüüsi tulemusena saadud absorptsioon spektri C=O piigi suhe OH-rühma piigi kõrgusesse on võrdelises sõltuvuses. Mida rohkem on materjalis vinüüllauraadi karboksüülrühma osa ja mida väiksem on reageerimata tselluloosi OH-rühma osa, seda rohkem on tekkinud ka tsellulooslauraati. FTIR spektroskoopiat saab seega kasutada tselluloosi asendusreaktsiooni efektiivsuse hindamiseks.

FTIR-analüüs näitas, et madalamate temperatuuride ja väiksema eeltötlusajaga oli reaktsiooni efektiivsus väiksem, kuna tselluloosiahelates oli vähem OH-rühmi asendatud. Seda kinnitas ka lahustuvuskatse polaarsetes lahustites. Kokkuvõtvalt näitas lahustuvuskatse, et tsellulooslauraadil põhinev materjal lahustub töös uuritud polaarsetes lahustites olenevalt eeltötluse temperatuurist ja kestvusaegast erinevalt. Kõrgemad temperatuurid (70°C ja 80°C) ja pikem kestvusaeg vähendasid lahustuvust polaarsetes lahustites, kuna tselluloosiahelates oli rohkem mitte-polaarseid asendusi. Seega kõrgema asendusastmega tsellulooslauraat lahustub paremini just mitte-polaarsetes lahustites. Madalamad temperatuurid eeltötlusel (parim temperatuur 50°C) ja lühem kestvus suurendasid lahustuvust DMSO-s, DMF-is, DMA-s ja püridiinis. Lahustuvuskatse eesmärk oli leida FTIR tulemuste ja lahustuvuse vahel seoseid ja leida ka lahustid, mis moodustaksid homogeense süsteemi ning, mida kasutades saaks valmistada tsellulooslauraadist kilet.

Kogu protsessi tootlikkuseks saadi keskmiselt 20% algsegu massist. Maksimaalne väljaarvutatud tootlus oli 54,2%. Suurimad kaod olid seotud ekstruuderisse kinni jäänud materjaliga.

Protsessi keskkonnasõbralikust hinnati elutsükli analüüsi (LCA) ühe võimaliku parameetrina E-faktorit ehk E-tegurit. Materjalide tootmisprotsessi hindamiseks kasutatava E-tegur on meede sünteesi keskkonnamõju hindamiseks ning see väljendab tekkivate jäätmete massi suhet sünteesitud materjali massiga. Madalam E-tegur viitab keskkonnasäästlikumale protsessile. LCA koostamine ei olnud antud projekti eesmärk. Siiski võib E-teguri abil võrrelda antud protsessi teiste sarnaste materjalide valmistamise protsessidega ning hinnata, milline neist on keskkonnasõbralikum.

Antud uurimustöö jooksul tehti kindlaks, et ultraheli eeltöötusega on võimalik suurendada tselluloosi ümberestendamise reaktsiooni efektiivust ja ühtlasi asendusastet. Parimateks tulemusteks osutusid kõige kõrgem uuritud temperatuur (80°C) ja kestvusaeg (90 min). Uurimustööga edasi minnes tuleks uurida kas ultraheli seadmele segu segamisvõimaluse lisamine ja suurem UH võimsus võiksid aidata saavutada sama reaktsiooni efektiivust lühema kestvusaja jooksul.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] L. Crépy, L. Chaveriat, J. Banoub, P. Martin, and N. Joly, "Synthesis of Cellulose Fatty Esters as Plastics-Influence of the Degree of Substitution and the Fatty Chain Length on Mechanical Properties," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 2, pp. 165–170, Feb. 2009, doi: 10.1002/cssc.200800171.
- [2] I. Krasnou, E. Tarasova, T. Märtson, and A. Krumme, "Thermoplastic Cellulose Stearate and Cellulose Laurate: Melt Rheology, Processing and Application Potential," *Int. Polym. Process.*, vol. 30, no. 2, pp. 210–216, May 2015, doi: 10.3139/217.2980.
- [3] H. Javaid and Y. P. Abraham Silva, "PROJECT N°5 REACTIVE EXTRUSION FOR TRANSESTERIFICATION OF CELLULOSE IN IONIC LIQUIDS," Tallinn, 2, Aug. 2021.
- [4] F. Yahya Habib, "PREPARATION OF THERMOPLASTIC CELLULOSE IN IONIC LIQUID ENVIRONMENT," TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2021.
- [5] "Polysaccharides Structure & Examples-Notes | Easy Biology Class," Dec. 06, 2020. <https://www.easybiologyclass.com/polysaccharides-structure-classification-and-examples-biochemistry-lecture-notes/> (accessed Sep. 28, 2022).
- [6] X. Yuan and G. Cheng, "From cellulose fibrils to single chains: understanding cellulose dissolution in ionic liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 47, pp. 31592–31607, 2015, doi: 10.1039/C5CP05744B.
- [7] G. T. Ciacco, T. F. Liebert, E. Frollini, and T. J. Heinze, "Application of the solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose," *Cellulose*, vol. 10, no. 2, pp. 125–132, Jun. 2003, doi: 10.1023/A:1024064018664.
- [8] J. Cai and L. Zhang, "Rapid Dissolution of Cellulose in LiOH/Urea and NaOH/Urea Aqueous Solutions," *Macromol. Biosci.*, vol. 5, no. 6, pp. 539–548, 2005, doi: 10.1002/mabi.200400222.
- [9] X. Wen, H. Wang, Y. Wei, X. Wang, and C. Liu, "Preparation and characterization of cellulose laurate ester by catalyzed transesterification," *Carbohydr. Polym.*, vol. 168, pp. 247–254, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.03.074.

- [10] "Fig. 1 Molecular structure and inter-and intramolecular hydrogen bonds...", *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/figure/Molecular-structure-and-inter-and-intramolecular-hydrogen-bonds-of-cellulose-Reproduced_fig4_275462114 (accessed May 03, 2023).
- [11] "Ioonne vedelik," *Vikipeedia*. Aug. 25, 2022. Accessed: Sep. 28, 2022. [Online]. Available: https://et.wikipedia.org/w/index.php?title=Ioonne_vedelik&oldid=6183428
- [12] C. Olsson and G. Westman, *Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications*. IntechOpen, 2013. doi: 10.5772/52144.
- [13] "Regioselektiivsus," *Vikipeedia*. Oct. 14, 2014. Accessed: Sep. 24, 2022. [Online]. Available: <https://et.wikipedia.org/w/index.php?title=Regioselektiivsus&oldid=4013568>
- [14] J. Zhang *et al.*, "Homogeneous esterification of cellulose in room temperature ionic liquids," *Polym. Int.*, vol. 64, no. 8, pp. 963–970, 2015, doi: 10.1002/pi.4883.
- [15] J. Ashenhurst, "Polar Protic? Polar Aprotic? Nonpolar? All About Solvents," *Master Organic Chemistry*, Apr. 27, 2012. <https://www.masterorganicchemistry.com/2012/04/27/polar-protic-polar-aprotic-nonpolar-all-about-solvents/> (accessed Apr. 19, 2023).
- [16] "Are Esters Polar: 5 Facts You Should Know -." <https://lambdageeks.com/are-esters-polar/> (accessed Apr. 19, 2023).
- [17] "Extrusion," *Wikipedia*. Jul. 10, 2022. Accessed: Sep. 24, 2022. [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Extrusion&oldid=1097343371>
- [18] A. Масюк, "FEATURES OF EXTRUSION ON TWIN SCREW EXTRUDERS | Replast," Apr. 02, 2020. <https://www.replast-ltd.com/en/features-of-extrusion-on-twin-screw-extruders/>, <https://www.replast-ltd.com/en/features-of-extrusion-on-twin-screw-extruders/> (accessed Sep. 30, 2022).
- [19] R. Milotskyi, L. Szabó, T. Fujie, K. Sakata, N. Wada, and K. Takahashi, "Low waste process of rapid cellulose transesterification using ionic liquid/DMSO mixed solvent: Towards more sustainable reaction systems," *Carbohydr. Polym.*, vol. 256, p. 117560, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117560.

- [20] L. P. Hinner, J. L. Wissner, A. Beurer, B. A. Nebel, and B. Hauer, "Homogeneous vinyl ester-based synthesis of different cellulose derivatives in 1-ethyl-3-methyl-imidazolium acetate," *Green Chem.*, vol. 18, no. 22, pp. 6099–6107, 2016, doi: 10.1039/C6GC02005D.
- [21] C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, M. N. Belgacem, and A. Gandini, "Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 2, pp. 1093–1102, 2006, doi: 10.1002/app.23454.
- [22] "Understanding Ocean Acoustics," NOAA, 2022.
<https://oceanexplorer.noaa.gov/explorations/sound01/background/acoustics/acoustics.html> (accessed Apr. 23, 2023).
- [23] "2.3 Selected Bond Lengths - Knovel."
https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpCCAHPDT4/cid:kt00CRABLB/viewerType:khtml//root_slug:chemists-companion-handbook/url_slug:selected-bond-lengths?q=bond%20length%20organic%20molecule&include_synonyms=no&sort_on=default&view=collapsed&zoom=1&page=27&q=bond%20length%20organic%20molecule (accessed Apr. 23, 2023).
- [24] "Wavelength," *Wikipedia*. Mar. 19, 2023. Accessed: Apr. 23, 2023. [Online]. Available:
<https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Wavelength&oldid=1145460826>
- [25] "Sonochemia," *Wikipedia*. Feb. 14, 2021. Accessed: Sep. 24, 2022. [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Sonochemia&oldid=5822892>
- [26] "Cavitation," *Wikipedia*. Sep. 21, 2022. Accessed: Sep. 24, 2022. [Online]. Available:
<https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Cavitation&oldid=1111447490>
- [27] B. Shao, Z. Han, R. Pang, D. Wu, B. Xie, and Y. Su, "The crystalline structure transition and hydrogen bonds shift determining enhanced enzymatic digestibility of cellulose treated by ultrasonication," *Sci. Total Environ.*, vol. 876, p. 162631, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.162631.
- [28] I. V. Machado, J. R. N. dos Santos, M. A. P. Januario, and A. G. Corrêa, "Greener organic synthetic methods: Sonochemistry and heterogeneous catalysis

- promoted multicomponent reactions," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 78, p. 105704, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ultsonch.2021.105704.
- [29] "ProSys tech brief explains the mechanism of acoustic cavitation."
<https://prosismeg.com/cavitation/> (accessed May 01, 2023).
- [30] F. Khoshnaw and R. Gubner, Eds., "Part II: Corrosion Topics," in *Corrosion Atlas Case Studies*, in Corrosion Atlas Series. Elsevier, 2020, pp. xliii–lxviii. doi: 10.1016/B978-0-12-818760-9.02003-1.
- [31] P. Mohammadi, N. Karami, A. A. Zinatizadeh, F. Falahi, N. Aghamohammadi, and A. Almasi, "Using high frequency and low-intensity ultrasound to enhance activated sludge characteristics," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 54, pp. 274–280, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.01.030.
- [32] L. Kippak, "THE IMPACT OF MIXTURE COMPOSITION AND PRE-TREATMENT PARAMETERS ON THE EFFICIENCY OF CELLULOSE ESTERIFICATION REACTION BY REACTIVE EXTRUSION," TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2023.
- [33] "Vinyl alcohol," *Wikipedia*. Feb. 08, 2023. Accessed: Apr. 24, 2023. [Online]. Available:
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Vinyl_alcohol&oldid=1138128440
- [34] "Life Cycle Assessment," Department of Environmental Affairs and Tourism (DEAT), Pretoria, Information Series 9, 2004. [Online]. Available:
https://www.dffe.gov.za/sites/default/files/docs/series9_lifecycle_assessment.pdf
- [35] R. A. Sheldon, "The E Factor: fifteen years on," *Green Chem.*, vol. 9, no. 12, pp. 1273–1283, Nov. 2007, doi: 10.1039/B713736M.