

**Kiinteässä tilassa olevan selluloosan kemiallinen
muokkaus
&
Selluloosan asylointireaktion kontrollointi ionisissa
nesteissä ja liuotinsysteemeissä**

Pro gradu -tutkielma

Tatu Iivanainen

Kemian laitos
Orgaanisen kemian laboratorio

Helsingin yliopisto

Helmikuu 2015



Tiedekunta – Fakultet – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Laitos – Institution – Department Kemian laitos	
Tekijä – Författare – Author Tatu Iivanainen			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Kiinteässä tilassa olevan selluloosan kemiallinen muokkaus & Selluloosan asylointireaktion kontrollointi ionisissa nesteissä ja liuotinsysteemeissä			
Oppiaine – Läroämne – Subject Kemia, orgaaninen kemia			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu -tutkielma		Aika – Datum – Month and year Helmikuu 2015	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 101
Tiivistelmä – Referat – Abstract Tässä tutkielmassa on perehdytty kirjallisuuskatsauksen avulla kiinteässä tilassa olevan selluloosan muokkaukseen kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia reagensseja käyttäen sekä erilaisiin selluloosan aktivointitapoihin mekaanisesta käsittelystä säteilytykseen. Tutkielman kokeellisessa osassa on selluloosan asylointireaktiota on parametrisoitu ionisissa nesteissä ja liuotinsysteemeissä. Selluloosa on uusiutuva raaka-aine – sitä voi olla jopa 90 prosenttia puun massasta – jonka käyttökohteet ovat jo nyt monipuolisia, mutta josta toivotaan öljypohjaisten tuotteiden osittaista korvaajaa lähitulevaisuudessa. Koska selluloosa on voimakkaasti vetysitoutunut luonnonpolymeeri, sen rakenne aiheuttaa useita haasteita muokkaukselle. Esimerkiksi sen liuottaminen onnistuu vain harvoihin liuottimiin. Selluloosasta voidaan kuitenkin tehdä käyttökelpoisia tuotteita myös ilman liuotusta. Kaasumaisilla ja nestemäisillä reagensseilla voidaan muokata kiinteän selluloosan pintaa ja jopa pintaa syvemältä. Näin voidaan saavuttaa käyttötarkoitukseen sopiva tuote liuostilassa tehtyjä johdannaisia helpommin. Esimerkiksi paperin pintaa voidaan muokata hydrofobiseksi. Kiinteillä reagensseilla selluloosaa saadaan muokattua, kun sitä jauhetaan yhdessä reagenssien kanssa. Liuoksessa selluloosasta on tehty paljon tutkimusta ja julkaistu useita erilaisia johdannaisia eri liuottimissa. Eri reaktioparametrien vaikutusta tuotteisiin ei kuitenkaan ole julkaistu laajemmalti, joten jokaisen uuden tuotteen kohdalla parametrisointi täytyy tehdä erikseen. Tässä tutkimuksessa tuotettiin heksanoyyliselluloosaa mikrokiteisestä selluloosasta liuotinsysteemissä (DMAc/LiCl) ja kahdessa ionisessa nesteessä ([amim]Cl ja [mmim]Me ₂ PO ₄). Heksanoyyliselluloosan synteisiä muuteltiin liuottimen, reaktiossa käytetyn emäksen, reaktioajan ja selluloosan konsentraation suhteen. Tuotteet karakterisoitiin IR- ja NMR-spektroskopiolla ja kokoeksluusiokromatografiolla. Tutkimuksessa havaittiin käytetyn liuotinsysteemin olevan ionisia nesteitä parempi paitsi siksi, että sillä saatiin aikaisiksi substituutuneempia tuotteita, myös siksi, että se lyhensi selluloosan ketjua vähemmän kuin ioniset nesteet.			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords selluloosa, ioninen neste, liuotinsysteemi			
Ohjaaja tai ohjaajat – Handledare – Supervisor or supervisors Ilkka Kilpeläinen ja Sami Alakurtti			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Kumpulan kampuskirjasto			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

Sisällysluettelo

I KIRJALLISUUSTUTKIMUSOSA

Kiinteässä tilassa olevan selluloosan kemiallinen muokkaus

1. Johdanto
2. Menetelmät selluloosan muokkaamiseksi
3. Jauhaminen aktivointimenetelmänä
 - 3.1. Myllyjen toimintaperiaatteet ja vaikutus selluloosaan
 - 3.1.1. Kuulamylly
 - 3.1.2. Planetaarinen kuulamylly
 - 3.1.3. Oskilloiva kuulamylly
 - 3.1.4. Pannumylly
4. Säteilyn vaikutus selluloosaan ja käyttö aktivointimenetelmänä
 - 4.1. Gammasäteily
 - 4.2. Ultraviolettisäteily
 - 4.3. Kylmäplasma
5. Muut aktivointimenetelmät
 - 5.1. Turvotus
 - 5.2. Entsyymikäsittely
 - 5.3. Paine käsittely
6. Muokkaaminen kiinteillä reagensseilla
7. Muokkaaminen nestemäisillä reagensseilla
 - 7.1. Pintakäsittely
 - 7.2. Puristaminen tehostuskeinona
 - 7.3. Upottaminen reagenssiin
 - 7.4. Mekanokemiallinen muokkaaminen
8. Muokkaminen kaasumaisilla reagensseilla
 - 8.1. Reagenssihöyry normaalipaineessa
 - 8.2. Reagenssihöyry alipaineessa
 - 8.3. Reagenssihöyry ylipaineessa
9. Yhteenveto

II KOKEELLINEN OSA

Selluloosan asylointireaktion kontrollointi ionisissa nesteissä ja liuotinsysteemeissä

1. Johdanto

2. Selluloosan liuotus

2.1. Liuotinsysteemit

2.1.1. DMAc/LiCl

2.2. Ioniset nesteet

2.2.1. 1-allyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridi ([amim]Cl)

2.2.2. 1,3-dimetyyli-imidatsoliumdimetyylifosfaatti ([mmim]Me₂PO₄)

2.3. Muut liuotustavat

3. Kokeellinen osuus

3.1. Lähtöaineiden esikäsittely

3.2. 1-allyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridi ([amim]Cl)

3.3. 1,3-dimetyyli-imidatsoliumdimetyylifosfaatti ([mmim]Me₂PO₄)

3.4. Tyypillinen synteesi ja puhdistus DMAc/LiCl-systeemissä

3.5. Tyypillinen synteesi ja puhdistus [amim]Cl:ssa

3.6. Tyypillinen synteesi ja puhdistus [mmim]Me₂PO₄:ssa

3.7. Täydellinen listaus suoritetuista synteeseistä

3.8. Näytteiden analysointi ³¹P-NMR-spektroskopiolla

3.8.1. ³¹P-NMR-näytteiden valmistus

3.8.2. CaCO₃-näytteiden esikäsittely

3.9. Näytteiden analysointi kokoeksluusiokromatografialla

3.10. Näytteiden analysointi IR-spektroskopiolla

4. Tulosten tulkinta

4.1. ³¹P-NMR-spektrien tulkinta

4.2. Kokoeksluusiokromatografian tulosten tulkinta

4.3. IR-spektrien tulkinta

5. Johtopäätökset

6. Yhteenveto

III LÄHDELUETTELO

Lyhenneluettelo

AA = akryylihapo

AAMn = akryyliamidi

Ac₂O = asetanhydridi

AcOH = etikkahap

AFM = atomivoimamikroskooppi (engl. *atomic force microscope*)

CP-MAS-NMR = kiinteän tilan ydinmagneettinen resonanssi (engl. *cross-polarisation magic angle spinning nuclear magnetic resonance*)

DAC = dialdehydiselluloosa (engl. *dialdehyde cellulose*)

DP = polymeraatioaste (engl. *degree of polymerization*)

DS = substituutioaste (engl. *degree of substitution*)

DTA = differentiaalilämpöanalyysi (engl. *differential thermal analysis*)

EPR = elektroniparamagneettinen resonanssi (engl. *electron paramagnetic resonance tai electron spin resonance*)

ESEM = ympäristöpyyhkäisyelektronimikroskooppi (engl. *environmental scanning electron microscope*)

HCl = vetykloridi, suolahap

HEA = (2-hydroksietyyli)metakrylaatti

HEMA = (hydroksietyyli)metakrylaatti

HPLC = korkean erotuskyvyn nestekromatografia (engl. *high-performance liquid chromatography*)

IR = infrapuna (*infrared*)

KMnO₄ = kaliumpermanganaatti

MEA = (2-metoksietyyli)akrylaatti

MCC = mikrokiteinen selluloosa (engl. *microcrystalline cellulose*)

MFC = mikrokuituinen selluloosa (engl. *microfibrillous cellulose*)

NFC = nanokuituinen selluloosa (engl. *nanofibrillous cellulose*)

NiPAAm = N-isopropyliakryyliamidi

PFPH = pentafluorofenylihydratsiini

PL = polymeerilastaus (engl. *polymer loading*)

RF = radiotaajuus (engl. *radio frequency*)

SEM = pyyhkäisyelektronimikroskooppi (engl. *scanning electron microscope*)
SPM = pyyhkäisylyötinmikroskooppi (engl. *scanning probe microscope*)
TEM = transmissioelektronimikroskooppi (engl. *transmission electron microscope*)
TS = vetolujuus (engl. *tensile strength*)
Tf = vetovahvuuskerroin (engl. *tensile force factor*)
TFAA = trifluoroasetanhydridi
TFE = trifluoroetanol
UV = ultravioletti
WAXS = laajan kulman röntgenhajonta (engl. *wide angle X-ray scattering*)
XPS = röntgenfotoelektronispektrometri (engl. *X-ray photoelectron spectrometer*)
XRD = röntgendifraktio (engl. *X-ray diffraction*)

I KIRJALLISUUSTUTKIMUSOSA

Kiinteässä tilassa olevan selluloosan kemiallinen muokkaus

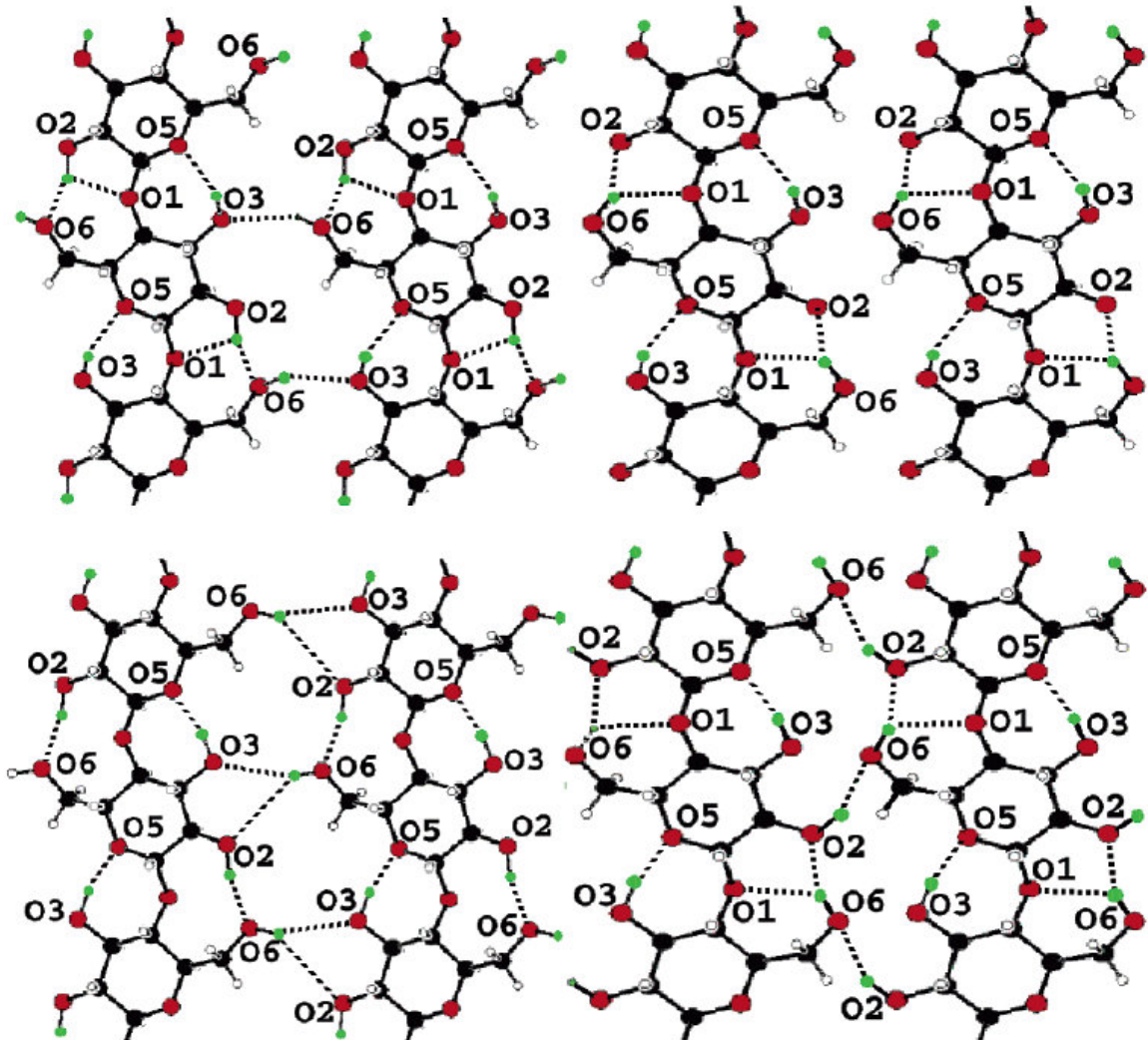
1. Johdanto

Työssä luodaan katsaus kiinteiden, nestemäisten ja kaasumaisten reagenssien käyttöön silloin, kun selluloosa on kiinteässä olomuodossa. Selluloosaa ja muita polysakkarideja tutkitaan innokkaasti ympäri maailman, koska petrokemialliset tuotteet pyritään korvaamaan uusiutuvista luonnonvaroista tehdyillä materiaaleilla. Samalla pyritään luomaan paremmin biohajoavia materiaaleja ympäristöystävällisyyden edistämiseksi. Selluloosamateriaalien biohajoavuus ei kuitenkaan ole itsestäänselvyys, sillä esimerkiksi asetyloidun puun on sienikasvusto- ja maatumiskokeissa todettu säilyvän ehjänä jopa kymmenen vuoden jälkeen.¹ Selluloosajohdannaisten käyttö ei kuitenkaan ole mitenkään uusi asia, sillä niistä tehtiin ensimmäiset muovimaiset materiaalit jo 1800-luvun puolivälissä.² Esimerkiksi selluloosaesterikalvot ovat erinomainen materiaali valokuvausfilmeissä.³

Selluloosajohdannaisten tutkimus keskittyy liuoksessa, joka heterogeenisessä tai homogeenisessä, tapahtuviin reaktioihin. Selluloosa ei kuitenkaan liukene veteen eikä useimpiin orgaanisiin liuottimiin,³ joten monimutkaisempien ja sitä myötä kalliimpien liuotinten käyttö on tarpeen. Reaktiivisuuden kannalta liuostila on kiinteää tilaa parempi, mutta teollisuussovellusten näkökulmasta liuotus vie resursseja monella tapaa. Vaikka itse liuotus onnistuu suhteellisen nopeasti, se syö energiaa ja liuottimia. Lisäksi tuotteen puhdistus ja mahdollisen katalyytin kerääminen talteen on usein hankalaa tai työlästä.⁴ Liuostilassa jatkuvan reaktion tekeminen ei myöskään ole helppoa. Suuren ongelman muodostaa myös liuostilassa tapahtuvassa muokkauksessa tuotettu suuri liuotinjättemäärä, mikä paitsi laskee kustannustehokkuutta, myös heikentää ympäristöystävällisyyttä. Kaasumaisilla ja kiinteillä reagensseilla suuria jätemääriä on helppo välttää.⁵ Ainoa teollisessa käytössä pitkään ollut prosessi, jossa selluloosa liuotetaan, on viskoosiprosessi.²

Selluloosan luonnollinen, vahva ketjun sisäinen ja ketjujen välinen vetysidosverkosto (Kuva 1.1.) luo haasteita sen kemialliselle muokkaukselle. Tehokasta muokkausta varten tämä verkosto täytyy rikkoa joko liuottamalla, turvottamalla, mekaanisella rasituksella tai säteilyllä. Vaihtoehtoisesti voidaan aloittaa muokkaus pinnalta, jolloin reaktion edetessä vetysidosverkosto hajoaa sallien reagenssien pääsyn syvemmälle selluloosan rakenteisiin.

Jälkimmäinen tapa on luonnollisesti hitaampi kuin suora vetysidosverkoston rikkominen, mutta toisaalta se usein rikkoo selluloosaketjua vähemmän.



Kuva 1.1. Selluloosan vetysidosverkostoa. Katkoviivat kuvaavat vetysidoksia, yhtenäiset viivat kovalenttisia sidoksia. Kuva: Nishiyama *et al.*⁶

Selluloosamateriaalin ominaisuuksien kannalta kolme parametria on erityisen tärkeitä: kiteisyysaste, polymeeraatioaste ja substituutioaste.⁷ Näiden lisäksi erityisesti muokkaukseen vaikuttaa myös selluloosan tyyppi, todennäköisesti materiaalin mikrorakenteen takia.⁸ Luonnossa selluloosan tyyppi vaihtelee vahvasti sen mukaan, mistä selluloosa on peräisin. Esimerkiksi *acetobacter xylinum*in tuottama bakteeriselluloosa koostuu noin 60-70 %:sesti tyypistä I_α, kun taas puuvillaselluloosan rakenteesta noin 60-70 % on tyyppiä I_β.⁹ I_α ja I_β ovat eri kiderakenteen omaavia, luonnossa esiintyvän selluloosan muotoja. Kemiaallinen rakenne on kummassakin muodossa sama, mutta ketjujen

keskinäinen järjestäytyminen vaihtelee. Regeneroidulla selluloosalla on tavattu useita muitakin kidemuotoja. Lähtömateriaalin rakenne on erityisen tärkeää, kun selluloosaa muokataan kiinteässä muodossa. Liuoksessa reagenssit pääsevät vaikuttamaan jokseenkin joka puolelle selluloosaa, mutta kiinteässä ne voivat reagoida vain sellaisten osien kanssa, joihin niillä on vapaa pääsy – tyypillisesti pinnalle tai huokoisessa rakenteessa syvemmällekin.

Muokattaessa kiinteässä tilassa olevaa selluloosaa jonkinlainen esikäsitteily tai aktivointi on usein tarpeen. Kun selluloosa ja muu lignoselluloosamateriaali kuivuu, sen sisäinen kuitutilavuus kutistuu tiivistäen näin sen rakennetta ja vaikeuttaen reagenssien pääsyä rakenteiden sisään. Tätä tapahtumaa kutsutaan sarveistumiseksi (engl. *hornification*).¹⁰ Aktivoinnilla parannetaan reagenssien pääsyä selluloosan rakenteisiin ja parannetaan siten sen reaktiivisuutta.

Osa kirjallisuudessa raportoiduista töistä on tehty kiinan, japanin tai venäjän kielellä, mutta ne suurimmalta osalta käsittelevät samantapaista kemiaa kuin englanniksi, saksaksi tai ranskaksi julkaistut työt, joten tässä tutkielmassa ei käydä muilla kuin kolmella jälkimmäisellä julkaistua kirjallisuutta yksityiskohtaisesti läpi.

2. Menetelmät selluloosan muokkaamiseksi

Tässä työssä esitellyt selluloosan muokausmenetelmät voidaan jakaa karkeasti kahteen luokkaan: aktivointimenetelmiin ja reaktiomenetelmiin. Aktivointimenetelmiä ovat pääosin jauhatusmenetelmät, turvotus ja säteilyn käyttö reaktion tehostamiseksi. Reaktiomenetelmiä edustavat erilaisten nestemäisten ja kaasumaisten reagenssien käyttö. Raja aktivoinnin ja reaktion välillä on joissakin tapauksissa häilyvä. Aktivointimenetelmiä käytetään kuitenkin pääosin esikäsitteilyvaiheessa.

Selluloosaa voidaan aktivoida mekaanisella käsittelyllä, mikä käytännössä tarkoittaa jauhamista erilaisilla myllyillä. Yleisimpiä ovat erilaiset kuulamylyt, jotka jaotellaan sen perusteella, miten kuulat niiden sisällä liikkuvat. Muita jauhamistekniikoita edustaa

pannumylly. Myllyjauhatuksen periaatteena on se, että mekaaninen rasitus rikkoo selluloosan vahvan vetysidosverkoston ja täten avaa reagensseille pääsyn selluloosan reaktiivisiin osiin muuallakin kuin pinnalla tehostaen näin varsinaista reaktiota. Tätä kutsutaan selluloosan aktivoinniksi. Toisaalta jauhatus myös pienentää selluloosan hiukkaskokoa, jolloin potentiaalinen reaktiopinta-ala kasvaa. Useimmiten jauhatus suoritetaan ennen reaktiota, jolloin se on esikäsitelymenetelmä. Sitä voidaan kuitenkin käyttää myös reaktion aikana kiinteiden reagenssien kanssa aktivoimaan sekä reagensseja että selluloosaa, jolloin se on enemmänkin varsinainen reaktiomenetelmä. Jauhamisen aiheuttama kitka nostaa materiaalin lämpötilaa, jolloin erillinen kuumentaminen voidaan mahdollisesti jättää pois.

Selluloosan aktivointi voidaan suorittaa myös UV- tai γ -säteilyllä. Näissä tapauksissa säteilyn energia rikkoo selluloosan vetysidoksia aktivoien sen. Suurienerginen säteily, erityisesti γ -säteily, katkoo helposti paitsi vety-, myös kovalenttisia sidoksia, joten säteilyaktivointi saattaa vaikuttaa voimakkaasti selluloosan ketjunpituuteen. Jauhatuksen tavoin säteilytystä voi käyttää myös reaktion aikana sitä tehostamaan.

Turvotus on puhtaasti esikäsitelynä käytettävä aktivointimenetelmä. Siinä selluloosaan sekoitetaan liuotinta, joka ei liuota selluloosaa, mutta rikkoo vetysidoksia. Näin turvotus tarjoaa reagensseille paremman pääsyn selluloosan reaktiivisiin kohtiin rakenteiden sisällä.

Nestemäisiä reagensseja voidaan käyttää joko upottamalla selluloosa reagenssiin tai laittamalla reagenssia selluloosan pinnalle. Jos käytettävä selluloosa on aktiivoimatonta, reaktio toimii ainoastaan selluloosan pinnalla tai alkaa pinnalta ja siirtyy hitaasti syvemmälle rakenteisiin substituotuneen selluloosan rikkoessa vetysidosverkostoa. Käsiteltäessä aktivoitua selluloosaa reagenssi voi päästä tunkeutumaan suoraan myös rakenteiden sisälle. Selluloosan pinnalle laitettavan reagenssin aiheuttamaa reaktiota voidaan tehostaa voimakkaalla puristuksella.

Kaasumaisille reagensseille tehtävät reaktiot voidaan jakaa kolmeen luokkaan: normaalipaineen sekä yli- ja alipaineen käyttöön. Normaalissa ilmakehän paineessa reaktio tapahtuu hitaasti ja vain selluloosan pinnalla. Alipaineella tehtävissä reaktioissa

nestemäinen reagenssi pidetään selluloosan alapuolella, josta se höyrytetään ja imetään selluloosaa kohti alipaineella. Reaktio tapahtuu pääosin selluloosan pinnalla, mutta tehokkaammin kuin normaalipaineessa. Ylipaineella kaasumainen reagenssi voidaan pakottaa selluloosan rakenteen läpi, jolloin reaktio tapahtuu pinnan lisäksi rakenteen sisällä.

3. Jauhaminen aktivointimenetelmänä

Jauhaminen materiaalin partikkelikoon pienentämiseksi ja sitä myöten materiaalin pehmentämiseksi tai liuotuksen helpottamiseksi juontaa juurensa huhmareisiin ja kivimyllyihin, joilla jauhettiin yrttejä ja viljaa. Jauhamista käytetään näihin tarkoituksiin edelleen, mutta niiden rinnalle, erityisesti teollisessa mittakaavassa, on noussut materiaalin muokkausalttiuden parantaminen.

Jauhaminen suoritetaan erilaisilla myllyillä, joista miltei kaikista on tarjolla useita erilaisia versioita teollisuus- ja tutkimuskäyttöön. Sekä säiliön, kuulan että jauhinympäryjen materiaali on syytä valita jauhettavan materiaalin mukaan, jotta jauhamisvaikutus olisi tehokas ja mylly kuluisi samalla mahdollisimman vähän. Selluloosan tapauksessa yleisin materiaali kaikkiin jauhamisen kanssa tekemisissä olevissa osissa on ruostumaton teräs.

Kehittyneemmissä myllyissä jauhamissäiliöön voidaan johtaa inerttiä kaasua tai jäädyttää sitä esimerkiksi nestetyyppihautteella. Inertti kaasu estää palamisreaktioita ja jäädytys voi tehostaa jauhamisvaikutusta.

Jauhamisvaikutus voidaan jakaa kahteen luokkaan: Tilavuusjauhamisessa jauhettavat partikkelit rikkoutuvat jakautuen pienempiin partikkeleihin. Tätä mallia edustavat pääosin kuulamylyt, joissa kuulat aiheuttavat iskuja jauhettavaan materiaaliin joko gravitaation tai säiliön liikkeen ansiosta. Pintajauhamisessa jauhettavien partikkeleiden pinnalta rouhitaan pienempiä partikkeleita. Tätä mallia edustavat pannumyllyt, joiden jauhamisvaikutus perustuu tavallisen pippurimyllyn tapaan toisiaan vasten hankaavien lovien aiheuttamaan kitkaan.¹¹

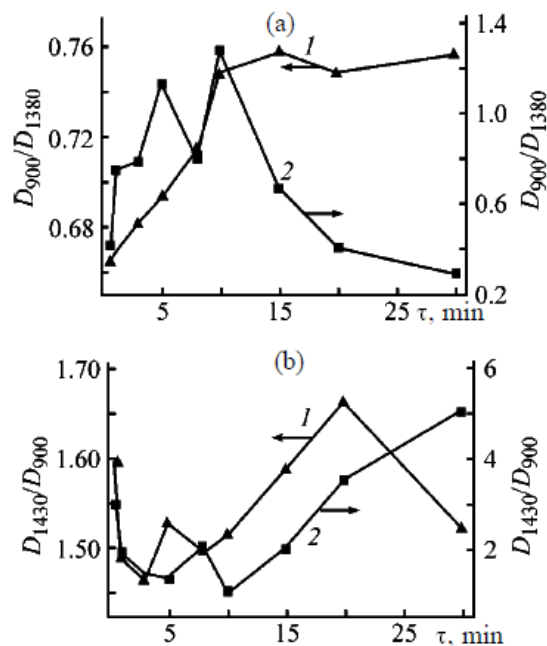
3.1. Myllyjen toimintaperiaatteet ja jauhamisen vaikutus selluloosaan

Jauhamisen käyttö selluloosan aktivoinnissa perustuu ennen kaikkea aktiivisen reaktiopinta-alan lisääntymiseen.^{12,13} Jauhamisen aikaansaama mekaaninen rasitus ja sitä myötä kehittyvä lämpöenergia rikkovat vetysidoksia ja mahdollisesti myös kovalenttisia sidoksia pienentäen selluloosan hiukkaskokoa. Hiukkaskoon pienentyessä selluloosan pinta-ala kasvaa, jolloin reagensseilla on esteetön pääsy useampiin hydroksyyliiryhmiin. Jauhamisen seurauksena heikentyneet vetysidokset mahdollistavat myös reagenssien tunkeutumisen rakenteiden sisään, mutta tämän vaikutus on toisarvoista reaktiivisen pinta-alan kasvun rinnalla. Mekaanisen rasituksen alla kovalenttiset sidokset voivat venyä, jolloin niiden energia kasvaa ja kemiallisen reaktion vaatiman energiavallin ylitykseen ei vaadita niin paljon lisäenergiaa.¹⁴ Sama venyminen voi kuitenkin johtaa myös sidoksen katkeamiseen, joka voi toisaalta olla haitallista ketjun lyhentyessä, toisaalta hyödyllistä tuottaessaan radikaaleja ja muita reaktiivisia rakenteita.¹⁵

Osittain jauhamisen aktivointivaikutus perustuu myös selluloosaketjun hajotessa syntyviin radikaaleihin. Hon¹⁶ varmisti asian mittaamalla selluloosaa EPR-spetrometrillä heti kuulamylyllä jauhamisen jälkeen. Tulokset tukevat aikaisempia havaintoja.¹⁷

Jauhamisen seurauksena jauhettavan materiaalin hiukkaskoko saattaa levittyä laajemmalle välille kuin alkuperäisessä materiaalissa. Julkaisuissa, joissa käsitellään myllyjen jauhamistehoa, ilmoitetaan usein näkyvästi vain parhaalta vaikuttava materiaali, kuten pienimmän kymmenen prosentin hiukkaskoko sen sijaan, että annettaisiin hiukkaskoon keskiarvo.

Jauhaminen myös amorfisoi selluloosaa tehokkaasti.^{18,19} Amorfisoituminen ei kuitenkaan ole välttämättä suoraviivaista, vaan jauhamisen aikana selluloosan supramolekulaarinen järjestäytyminen ja sitä myöten kiteisyysaste saattaa kulkea useamman huipun kautta.²⁰

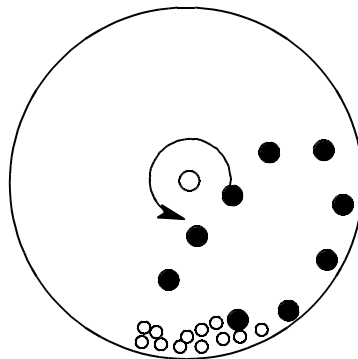


Kuva 3.1.1. Jauhamisajan vaikutus kiteisyyteen. Kuvassa (a) pystyakselilla on IR-spektrin aaltoluuvilla 900 ja 1380 olevien signaalien suhde, kuvassa (b) vastaava aaltoluuvilla 1430 ja 900. Käyrä 1 kuvaa selluloosajauheen, käyrä 2 riisinjyvän kuoren käyttäytymistä. Kuva: Altunina *et al.*²⁰

Saman kaltaisiin arvioihin on päädytty jauhettaessa haavan sahanpurua.²¹ Kiteisyysasteen laskunopeuteen vaikuttavat olennaisesti jauhettavan materiaalin alkuperäinen kiteisyys ja kuivuus. Kosteaa selluloosaa menettää kiteisyyttään huomattavasti nopeammin kuin kuiva.²² Jauhamista ei kannata jatkaa liian pitkään, sillä vaikka siten saatetaan saada hienojakoisempaa selluloosaa, rikotaan samalla selluloosan rakenteita ja näin lyhennetään selluloosaketjua menettämällä mekaanisia ominaisuuksia.¹⁸ Valomikroskooppitutkimuksissa on havaittu, että 20 tunnin jauhamisen jälkeen kuiturakenne on pääosin tuhoutunut, mutta jopa 100 tunnin jauhamisen jälkeen vahingoittumatonta kuitua voi olla seassa.²² Jauhamista onkin syytä kontrolloida tarkasti, jotta aktiivisuuden ja mekaanisten ominaisuuksien menettämisen suhde on tuotteen kannalta sopiva.¹⁶

3.1.1. Kuulamyly

Kuulamylyn (engl. *ball mill*) runko koostuu sylinteristä, jonka pyörimisakseli on vaakatasossa. Sylinterin sisällä on raskaita kuulia, jotka jauhavat jauhettavan materiaalin, joka on myös sylinterin sisällä (Kuva 3.1.1.1.). Kun sylinteriä pyöritetään riittävällä nopeudella, kuulat nousevat sen sisäpintaa pitkin, kunnes putoavat jauhettavan materiaalin päälle murskaten sen. Selluloosaa jauhettaessa kuulat ovat yleensä ruostumattomasta teräksestä valmistettuja, jolloin ne kestävät hyvin käyttöä ja ovat riittävän raskaita jauhamaan selluloosaa. Suurissa kuulamylyissä sylinteriä pyöritetään mekaanisesti sen akselilta, mutta pienemmissä, laboratoriokäyttöön tarkoitetuissa mylyissä sylinteriä voidaan pyörittää myös telojen päällä. Suuret kuulamylyt voidaan tehdä myös jatkuvatoimisiksi, jolloin jauhettava materiaali syötetään sisään yhdestä päästä sylinteriä, ja jauhettu materiaali tulee ulos toisesta päästä. Jauhatusta voidaan helpottaa syväjäädäyttämällä jauhettava materiaali ennen jauhatusta.



Kuva 3.1.1.1. Kuulamyly.

Julkaisujen perusteella kuulamyly on selvästi suosituin neljästä edellä esitellystä mylytyypistä. Selluloosakuidun käsittely kuulamylyllä rikkoo selluloosan voimakkaan vetysidosverkoston mekaanisesti. Kuitu rikkoutuu mikropartikkeleiksi ja amorfisoituu, jolloin reaktiivista pintaa ja vapaita hydroksyyliyhmiä on tarjolla enemmän reaktioita varten.⁴⁶ Osoituksena vetysidosverkoston rikkoutumisesta on selluloosan infrapunaspektrissä hydroksyyliyhmiä signaalin siirtyminen 3340:stä 3400 cm^{-1} :iin.⁴⁶ Lisäksi kuulamylyllä jauhaminen amorfisoi selluloosaa voimakkaasti, mikä ei aina ole toivottu vaikutus.²⁴

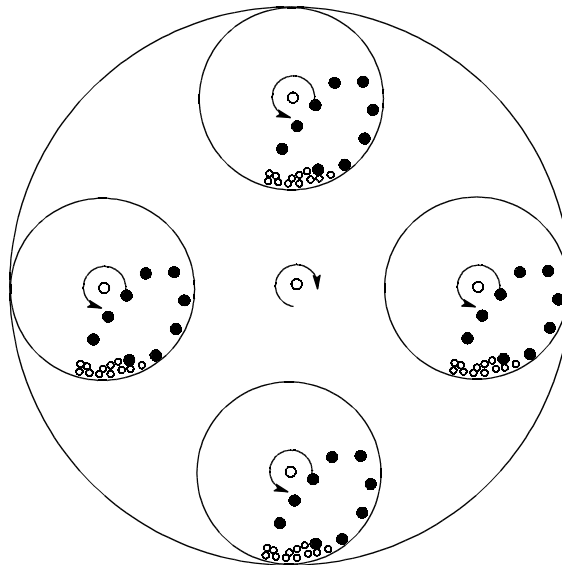
Kuulamyly ei jauha selluloosaa tasaisesti. Hon¹⁶ havaitsi puuvillakuitua jauhaessaan selluloosan jakautuneen kahteen fraktioon: kuiturakenteensa säilyttäneeseen ja kuiturakenteensa menettäneeseen osaan. Polymeraatioasteen (DP, engl. *degree of polymerization*) lasku alkuperäisestä on esitetty taulukossa 3.1.1.1. Taulukon arvoista nähdään selvästi, että jauhamisajalla on merkitystä DP:n laskun kannalta, kun jauhamisaika on riittävän pitkä, ja että jauhefraktiossa selluloosa pilkkoutuu huomattavasti voimakkaammin kuin kuitufraktiossa. Hon teki jauhamiskokeensa 25 g:lla puuvillaselluloosaa posliinisessa 4,92 l jauhamisastiassa käyttäen yhteensä 3500 g painavia kromiteräskuulia, jotka olivat halkaisijaltaan 9,525 mm. Selluloosan alkuperäinen DP oli 3211.¹⁶

Taulukko 3.1.1.1. Jauhamisajan vaikutus selluloosan fraktioihin¹⁶

Jauhamisaika (h)	DP:n lasku kuitufraktiossa (%)	DP:n lasku jauhefraktiossa (%)
50	17	50,1
100	31,5	66,4
198	45,5	72,3
336	49,5	77,3
400	50,5	77,6

3.1.2. Planetaarinen kuulamyly

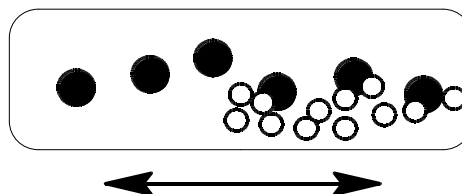
Planetaarisessa kuulamylyssä (engl. *planetary ball mill*) tavallisen kuulamylyn sylinteri on asennettu epäkeskiösti aurinkopyörään (Kuva 3.1.2.1.). Aurinkopyörä pyörii sylinteriin nähden vastakkaiseen suuntaan, jolloin sylinterissä oleviin kuuliin kohdistuu Coriolisvoimia. Toisin sanoen massa, eli kuulat, liikkuu pyörivässä kehyksessä. Kuulien ja sylinterin välinen nopeusero kohdistaa jauhettavaan materiaaliin sekä kitka- että iskuvoimaa saaden aikaan erittäin tehokkaan jauhatuksen. Sylinterin ja aurinkopyörän kulmanopeudet voivat olla yhtä tai eri suuret. Planetaariset kuulamylyt ovat tällä hetkellä lähinnä laboratoriokäytössä. Rakenteensa vuoksi planetaarinen kuulamyly ei sovellu jatkuvatoimiseen jauhamiseen.



Kuva 3.1.2.1. Planetaarinen kuulamyly.

3.1.3. Oskilloiva kuulamyly

Oskilloivan kuulamylyn (engl. *oscillatory ball mill* tai *oscillating ball mill*) toiminta perustuu edestakaisin heiluvaan säiliöön, jonka sisällä ovat jauhettava aine ja jauhamiskuulat (Kuva 3.1.3.1.). Jauhamisvaikutus perustuu kuulan iskeytymiseen jauhettavan aineen päälle säiliön heilussa. Koska säiliöön kohdistuu jatkuvasti kovia iskuja, on sen oltava kestävästä materiaalista, kuten ruostumattomasta teräksestä, valmistettu. Jauhettava aine voidaan jäädyttää viilentämällä jauhamissäiliötä sen ympärillä olevalla manttelilla. Rakenteensa vuoksi oskilloiva kuulamyly ei sovi jatkuvatoimiseen jauhamiseen. Oskilloiva kuulamyly voidaan tehdä myös suhteellisen suureksi, tilavuudeltaan yli 5000 cm³:seksi.²⁵

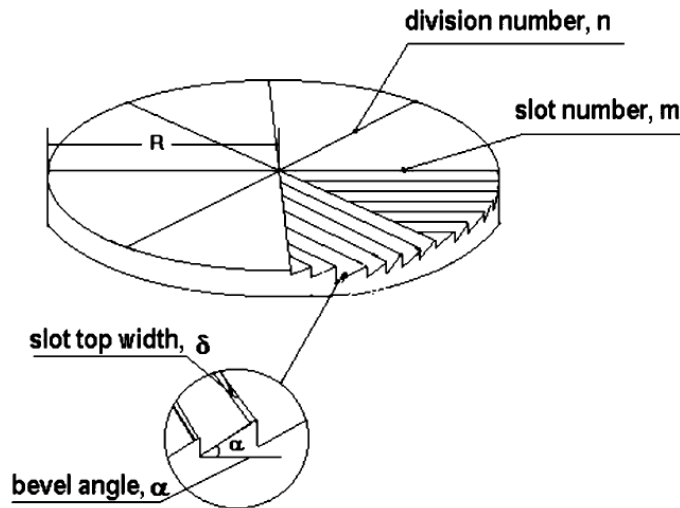


Kuva 3.1.3.1. Oskilloiva kuulamyly.

Kwan *et al.*²⁶ tutkivat jauhamisparametrien vaikutusta mikrokiteisen selluloosan jauhamiseen yhden ja kahden gramman erissä oskilloivassa kuulamylyssä. Heidän tulostensa perusteella näytteen lämpötilalla ei ole merkittävää vaikutusta jauhamisen lopputulokseen. Myöskään jauhamisajalla ei ole merkittävää merkitystä, tosin aikapisteet tutkimuksessa olivat ainoastaan 7 ja 10 minuuttia. Selkeimmät vaikutukset olivat jauhamiskuulan koolla, jossa suurempi oli tehokkaampi, ja oskillointinopeudella, jossa nopeampi oli tehokkaampi. Selkeä vaikutus oli myös jauhettavan selluloosan määrällä. Kaksinkertainen näytemäärä jauhaantui tehokkaammin kuin pienempi. Kwan *et al.*²⁶ arvelevat tämän johtuvan siitä, että suuremmalla näytemäärällä kuulan osuminen partikkeleihin on todennäköisempää, jolloin vähemmän jauhamiseen käytettävää energiaa menee hukkaan. Jauhamisen seurauksena selluloosasta tuli Kwan *et al.*²⁶ havaintojen mukaan selvästi hienojakoisempaa, mutta samalla partikkelien kokojakauma laajeni.

3.1.4. Pannumylly

Pannumyllyn (engl. *pan mill*) jauhinosa koostuu kahdesta vastakkain asetetusta, pystyssä olevasta levystä. Kummankin levyn pinta on lovettu (Kuva 3.1.4.1.), jolloin ne rouhivat jauhettavaa materiaalia pippurimyllyn tavoin, aiheuttaen saksimaisen puristuksen jauhettaman materiaalin partikkeleihin.¹² Toinen levyistä on kiinnitetty paikalleen, toinen pyöriin moottorin avulla. Jauhettava aine syötetään paikallaan olevan levyn keskellä olevasta aukosta, josta se jauhautuessaan siirtyy levyjen pinnalla ulommas ja lopulta levyjen alla olevaan keräimeen. Myllyyn voidaan tarvittaessa johtaa inerttiä kaasua. Pannumylly soveltuu hyvin jatkuvatoimiseen jauhamiseen. Mekanismitaan pannumylly perustuu perinteiseen, kiinalaiseen kivimyllyyn.²⁷ Kirjallisuushaun perusteella pannumylly on ollut lähinnä yhden kiinalaisen tutkimusryhmän käytössä. Ryhmän mukaan paine ja repivä voima jauhavat polymeerejä paremmin kuin kuulamylyjen aiheuttama iskuvoima.¹²



Kuva 3.1.4.1. Pannumyllyn toiminta perustuu kahteen vastakkain olevaan, lovettuun levyyn. Toinen levyistä pyörii toisen olessa paikallaan, jolloin jauhettavat partikkelit rouhiutuvat pienemmiksi. Kuva: Zhang *et al.*²⁸

Selluloosan termostabiilisuus heikkenee ja liukoisuus emäksisiin vesiliuoksiin paranee pannumyllykäsittelyssä.²⁸ Tämä johtunee ennen kaikkea polymeraatioasteen pienenemisestä, jolloin selluloosa ei pysty enää luomaan yhtä tiheää vetysidosverkostoa. Pannumyllyllä jauhettaessa paras jauhamistulos saavutetaan korkealla täyttömäärällä ja rauhallisella pyörimisnopeudella.²⁷

4. Säteilyn vaikutus selluloosaan ja käyttö aktivointimenetelmänä

4.1. Gammasäteily

Gammasäteily, erityisesti suurienerginen, rikkoo selluloosan vetysidosverkostoa tehokkaasti aktivoiden selluloosaa reaktioita varten. Samalla gammasäteilyn energia kuitenkin ionisoi kovalenttisia sidoksia lyhentäen polymeeriketjua. Ionisoinnin seurauksena pyranoosirengas hajoaa karbonyyliryhmien muodostuessa hydroksyyliiryhmien tilalle.²⁹ Gammasäteily rikkookin siis vetysidosverkkoa paitsi suoraan vetysidoksia katkaisemalla, myös sen takia, että lyhyemmät selluloosaketjut eivät vetysitoudu toisiinsa yhtä tiiviisti kuin pitkät. Ketjun lyheneminen helpottaa selluloosan hydroksyyliiryhmien substituotumista tehden johdannaisten tuottamisen helpommaksi.

Toisaalta tämä helppous saavutetaan mekaanisten ominaisuuksien heikentymisen kustannuksella,³⁰ joten gammasäteilyllä tuskin tulee olemaan merkittävää roolia selluloosan muokkauksessa.

Gammasäteilyn vaikutuksesta selluloosaketjussa syntyy myös radikaaleja, jotka toistensa kanssa reagoidessaan aiheuttavat selluloosan ristosilloittumista ja haarautumista.³¹ Joidenkin lähteiden mukaan kiinteässä tilassa ei kuitenkaan pitäisi juurikaan tapahtua reaktioita selluloosaketjun radikaalien välillä, koska ketjujen liikkumismahdollisuudet ovat vähäiset.³² Ristosilloittuminen lieneekin enemmän liuostilassa tapahtuva reaktio. Ristosilloittumista ei voida havaita suoraan, vaan sitä pitää arvioida muokatun selluloosan fysikokemiallisia ominaisuuksia tarkastelemalla.³³

Gammasäteilyä käytetään reaktion edistämiseen pääosin kahdella tavalla: etukäteissäteilytyksenä (engl. *pre-irradiation*) tai yhteissäteilytyksenä (engl. *mutual irradiation*). Etukäteissäteilytys aiheuttaa huomattavasti vähemmän homopolymeerin muodostumista monomeereista. Toisaalta yhteissäteilytyksessä osa säteilyn energiasta kohdistuu reagensseihin, jolloin selluloosaketju degradoituu vähemmän kuin etukäteissäteilytyksessä.³⁰

Gammasäteily laskee voimakkaasti selluloosan polymeeraatioastetta jo pieninäkin annoksina. Käytettäessä Co-60-lähdettä 15 kGy/h teholla puuvillaselluloosan alkuperäinen DP 1680 laskee 10 kGy annoksen jälkeen 480:een ja 40 kGy annoksen jälkeen 230:een. Säteilytystä varten selluloosaa ei liuotettu, vaan säteilytys suoritettiin ilmassa. 40 kGy annos ei kuitenkaan merkittävästi muuttanut selluloosan vetolujuutta (engl. *tensile strength*). Merkittäviä rakenteellisia muutoksia DP laskua lukuunottamatta ei havaittu myöskään pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otetuissa kuvissa.³⁴

Hassan *et al.*³⁵ oksastivat selluloosaa 3-(trimetoksisilyyli)-propyylimetakrylaatilla (Kuva 4.2.1.). Säteilylähteenä he käyttivät Co-60-lähdettä. Esikäsittelyn jälkeen oksastus suoritettiin *in situ* -UV-säteilyn avustuksella luvussa 4.2. esitetyllä tavalla. Gammasäteilyesikäsittelyn vaikutus polymeerilastaukseen (PL) ja vetovahvuuskertoimeen (Tf, engl. *tensile force factor*) on esitetty taulukossa 4.1.1. Oksastuksen ja tuotteen

vetolujuuden kannalta gammasäteilytys esikäsitteilynä oli hyödyllinen 50 krad:iin asti, mutta suuremmilla annoksilla esikäsitteilyn hyödyt pienenevät.

Taulukko 4.1.1. Gammasäteilyesikäsitteilyn vaikutus silyloidun selluloosan ominaisuuksiin³⁵

γ -säteilyn määrä (krad)	0	25	50	100	200
PL (%)	29	31	35	33	30
Tf silyloitu	2,8	3,0	3,2	2,8	2,0
Tf silyloimaton	1,0	1,2	1,3	1,0	0,7

4.2. Ultraviolettisäteily

Ultraviolettisäteilyn selluloosaan tuoma energia johtaa molekyylien liikkeeseen ja siten heikentää vetysidosverkostoa. Samalla erityisesti suurienerginen ultraviolettisäteily katkoo kovalenttisia sidoksia muodostaen radikaaleja. Nämä radikaalit aiheuttavat selluloosan ristisilloittumista, mikä joissakin tapauksissa voi olla edullista tuotteen kannalta, koska se parantaa tuotteen mekaanisia ominaisuuksia. Ristisilloittumisen kanssa kilpailee kuitenkin koko ajan ketjun degradaatio, minkä takia vain matalaenerginen ultraviolettisäteilyn käyttö on käytännössä kannattavaa.³⁵

Lyhyemmät aallonpituudet tuottavat enemmän radikaaleja suuremman energiansa ansiosta. Radikaaleja syntyy paitsi ketjun katkeamisesta, myös dehydrogenaation ja dehydroksygenaation seurauksena.³⁶

Hassan *et al.*³⁵ oksastivat selluloosaa 3-(trimetoksisilyyli)-propyylimetakrylaatilla käyttäen ultraviolettisäteilyä aktivointikeinona *in situ*. Tutkimuksessa vertailtiin ultraviolettisäteilyn, emäskäsitteilyn ja ultraviolettisäteilyn yhdistelmän sekä gammasäteilyn käyttöä esikäsitteilymenetelmänä. UV-lähteen teho oli 2 kW, käytetty aallonpituus 254-313 nm ja pyyhkäisy nopeus 4 m/min. Oksastusreaktiossa kuivatut, 4 x 2,5 cm -suuriset suodatinpaperipalat upotettiin metanoliliuokseen, jossa oli 30 % (w/v) monomeeriä ja 2 % (w/v) fotoinitiaattorina käytettyä 2-metyyli-1-(4-metyylitiofenyyli)-2-morfoliinipropan-1-

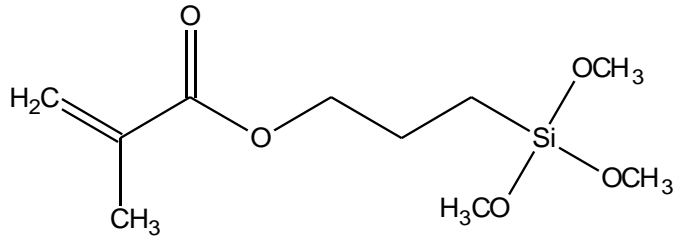
onia (Kuva 4.2.1.). Reaktioseosta pyöritettiin lasiputkilossa 30 min UV-lampun ympärillä. Reaktiossa UV-lampun aallonpituus oli 300-400 nm ja teho 100 W. Ultraviolettisäteilyesikäsittelyn vaikutus polymeerilastaukseen (PL) ja vetovahvuuskertoimeen (Tf) on esitetty taulukossa 4.2.1. Vetovahvuuskerroin on oksastetun (TS_t) ja käsittelemättömän (TS_0) selluloosan vetolujuuksien suhde kaavan (4.2.1.) mukaisesti. Oksastuksen ja tuotteen vetolujuuden kannalta UV-säteilytys esikäsittelynä oli hyödyllinen 10 pyyhkäisyyn asti, mutta useammilla pyyhkäisyillä esikäsittelyn hyödyt pienenevät. Esikäsittelymenetelmien välillä ei kirjoittajien mukaan havaittu merkittävää eroa lopputuloksen kannalta. Tuloksia tarkastelemalla nähdään kuitenkin, että UV-käsittely on γ -käsittelyä hienovaraisempi, kun käsittelyä jatketaan optimaalisen annoksen yli. Mielenkiintoinen havainto oli kuitenkin se, että reaktion aikainen, suuri ultraviolettisäteilyannos tehosti juuttinarun oksastumista, mutta puhtaan selluloosan kohdalla pienempi ultraviolettisäteilyannos johti tehokkaampaan oksastumiseen.

$$Tf = \frac{TS_t}{TS_0} \quad (4.2.1.)$$

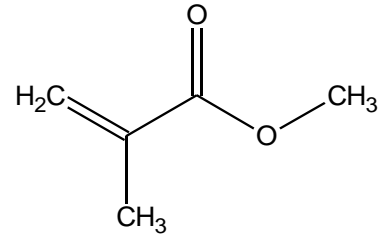
Taulukko 4.2.1. Ultraviolettisäteilyesikäsittelyn vaikutus silyloidun selluloosan ominaisuuksiin³⁵

UV-pyyhkäisyjä	0	5	10	25	50
PL (%)	29	31	33	31	26
Tf silyloitu	2,8	3,0	3,5	3,3	3,0
Tf silyloimaton	1,0	1,3	1,6	1,4	1,2

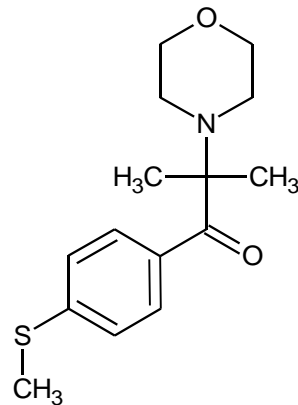
Hon & Chan³⁶ käyttivät ultraviolettisäteilyä aktivointimenetelmänä metyylietakrylaatin (kuva 4.2.1.) oksastuksessa selluloosaan. He käyttivät aallonpituuksina > 254 nm:a ja > 280 nm:a. Vaikka lyhempi aallonpituus tuotti selluloosasta radikaaleja tehokkaammin, se ei ollut homopolymeerin tuottamisessa yhtä tehokas kuin pidempi aallonpituus.



3-(trimetoksisilyyli)-propyylimetakrylaatti



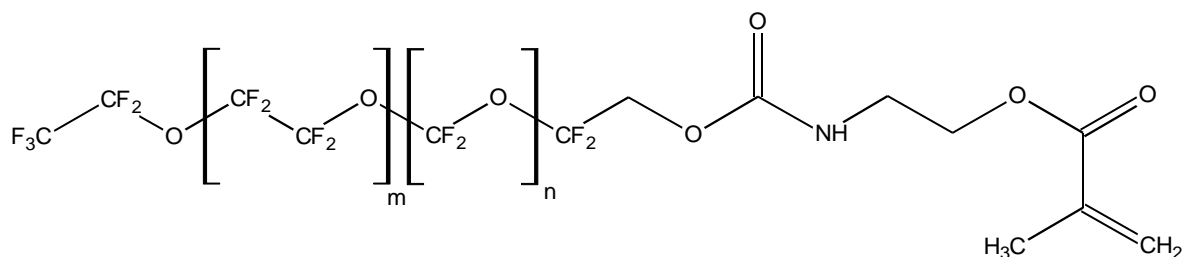
metyylimetakrylaatti



2-metyyli-1-(4-metyylitiofenyyli)-2-morfoliinipropan-1-oni

Kuva 4.2.1. UV-oksastuksessa käytettyjä reagensseja.

Bongiovanni *et al.*³⁷ käyttivät UV-säteilyä oksastaessaan suodatinpaperia perfluoropolyeetteriuretaanimetakrylaatilla (Kuva 4.2.2.) käyttäen bentsofenonia fotoinitiaattorina. Paperi upotettiin ensin monomeerin asetoniliuokseen 90 s ajaksi ja säteilytettiin molemmiin puolin 60-240 s elohopealampulla, jonka säteilyteho oli 20 mW/cm² näytteen pinnalla. Oksastuksen ansiosta paperin kostuvuus eri liuottimilla heikkeni ja tahrankestävyys parani.



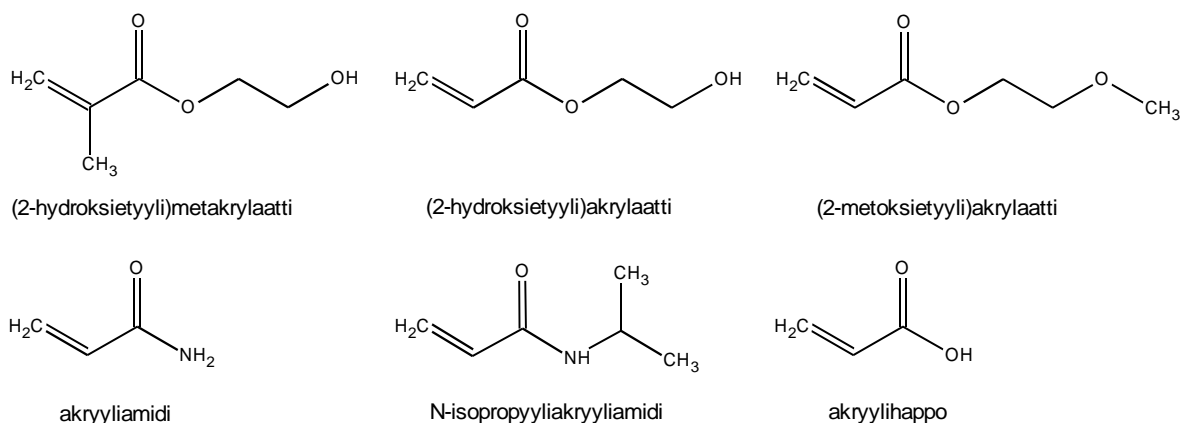
Kuva 4.2.2. Perfluoropolyeetteriuretaanimetakrylaatti. Bongiovanni *et al.*³⁷ käyttämässä mn = 1079 ja m/n = 1,68.

4.3. Kylmäplasma

Kylmäplasman vaikutus rajoittuu selluloosarakenteen pinnalle jättäen sisemmät osat muuttumattomiksi.³⁸ Plasmakäsittely lisää jonkin verran kuitujen hydrofiilisyyttä.³⁸ Selluloosamateriaalin käsittely happiplasmalla sitouttaa happea materiaalin pintaan.³⁹

Zubaidi & Hirotsu³⁸ tutkivat 13,56 MHz radiotaajuudella ja 10 W teholla tuotetun hehkupurkausplasman (engl. *glow discharge plasma*) vaikutusta puuvillaan ja muihin selluloosapohjaisiin kankaisiin argon-happivirtauksessa. Puuvillan massahäviö 20 minuutin plasmakäsittelyn jälkeen oli 1,9 %. Selluloosa-asetaatilla massahäviö oli 3,8 %, rayonilla 7,0 % ja kupari-ammoniakkiliuoksesta regeneroidulla selluloosalla 3,8 %. Zubaidi & Hirotsu³⁸ arvioivat massahäviön olevan alle 0,5 %:a, kun plasmakäsittelyn pituus on 100 s.

Lisäksi Zubaidi & Hirotsu³⁸ tutkivat plasmaesikäsitteilyä puuvillan ja muutaman muokatun selluloosan oksastuksessa (2-hydroksietyyli)metakrylaatilla (HEMA), akryyliamidilla (AAMm), N-isopropyyliakryyliamidilla (NiPAAm), akryylihapolla (AA), (2-metoksietyyli)akrylaatilla (MEA) ja (2-hydroksietyyli)akrylaatilla (HEA) (Kuva 4.3.1.). Argon-happivirtauksessa pidettyä 4,0 x 4,0 cm kokoista puuvillakangaspalaa käsiteltiin ensin plasmalla 60 s ajan, minkä jälkeen sen päälle kaadettiin 40 ml monomeerin vesiliuosta. Liuoksen vahvuus oli 2 % HEMA:lla, muilla monomeereilla 5 %. Tämän jälkeen seosta ravisteltiin 60 °C:isessä vesihauteessa 2 h. Tehokkaimmin oksastui HEMA (85,7 %), joten sillä tutkittiin tarkemmin plasma-aktivoinnin pituuden vaikutusta oksastumiseen. Tulokset on esitetty taulukossa 4.3.1.



Kuva 4.3.1. Zubaidin ja Hirotsun³⁸ oksastukseen käyttämät monomeerit

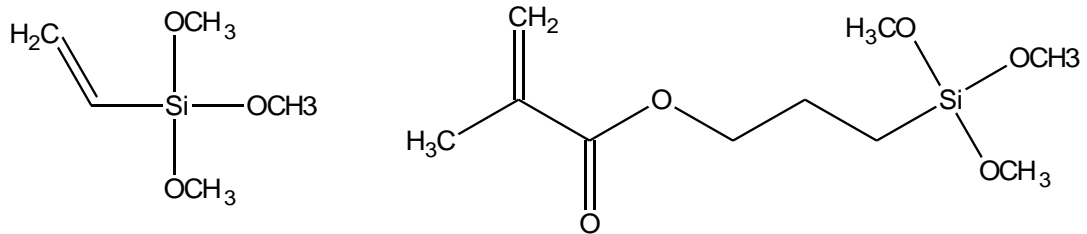
Taulukko 4.3.1. Plasma-aktivoinnin vaikutus HEMA-oksastuksen tehoon³⁸

Plasma-aktivoinnin pituus	30 s	60 s	100 s
Puuvilla	40 %	85 %	100 %
Asetaattiselluloosa	20 %	55 %	60 %
Rayon	10 %	15 %	20 %
Cu-NH ₃ -liuoksesta regeneroitu selluloosa	5 %	5 %	10 %

Bataille *et al.*⁴⁰ oksastivat selluloosaa styreenillä aktivoiden selluloosaa koronapurkausplasmalla. Selluloosamateriaalina käytettyä suodatinpaperia esikäsiteltiin koronapurkauksella 1-10 min 7-20 mA virralla. Tämän jälkeen selluloosaa pidettiin 25 °C:ssa tai 56 °C:ssa ja upotettiin styreenin metanoliliuokseen polymeeraatiota varten. Paras lopputulos saavutettiin 1 min ja 15 mA koronapurkauksella, 2 min ja 56 °C hautomisella sekä 78 min reaktioajalla, jolloin polystyreeniä oksastui noin 7,5 g/m². Kun koronapurkauksen kesto oli 1 min, käytetyn virran voimakkuudella ei ollut merkittävää vaikutusta lopputulokseen, mutta 10 min purkaus rikkoi selluloosan kuiturakennetta. Hautomislämpötilan pudottaminen 25 °C:eseen pudotti oksastussaannon alle puoleen, vaikka polymeeraatioaikaa pidennettiin. Kun hautomisaikaa 56 °C:ssa pidennettiin 2 minuutin yli, saanto putosi hyvin nopeasti, ja jo 10 minuutin kohdalla saanto oli heikompi kuin matalammassa lämpötilassa hautoessa.

Plasman käytöllä reaktion aikana onnistuttiin oksastamaan vinyylitrimetoksisilaania ja 3-metakryloksipropyylitrimetoksisilaania (Kuva 4.3.2.) paperin pinnalle Gaiolas *et al.*⁴¹ tekemissä kokeissa. He käyttivät RF-plasmapurkauksia 200-600 W teholla ja 10-300 s käsittelyajalla. Reaktiot tehtiin kolmella tavalla: plasmapurkaus samalla, kun selluloosan pinnalle tuotiin reagenssihöyryä argonvirtauksen mukana; ensin plasmapurkaus ja sen jälkeen paperin upottaminen nestemäiseen reagenssiin; ja paperin upottaminen ensin nestemäiseen reagenssiin ja sen jälkeen plasmapurkaus. Kaikki reaktiot tehtiin argonvirtauksessa. Lopuksi tuotteet soxhlet-uutettiin reagenssijäämien poistamiseksi. Reaktion tuloksia analysoitiin vain kontaktikulmamittauksilla ja röntgenfotoelektronispektrometrillä (XPS), joten julkaisussa ei analysoitu reaktion

kvantitatiivista onnistumista. Kaikilla reaktiomenetelmillä kuitenkin saatiin oksastuminen tapahtumaan, mistä todisteena olivat muuttuneet pinnan atomisuhteet ja hydrofobisuus. Reagenssihöyryllä reaktio rajoittui aivan paperin pinnalle, mutta nestemäisillä reagensseilla oksastumista tapahtui kaikkialla paperissa.



vinyylitrimetoksisilaani

3-metakryloksipropyylitrimetoksisilaani

Kuva 4.3.2. Gaiolas *et al.*⁴¹ oksastuksessa käyttämät monomeerit

Vander Wielen & Ragauskas⁴² oksastivat kraft-paperimassaa ja termomekaanista massaa akryyliamidilla tehostaen reaktiota dielektrisyysvallipurkauksella (engl. *dielectric barrier discharge*). Massan pinnalle suihkutettiin monomeerin vesiliuosta, jonka annettiin kuivua 50 % suhteellisessa ilmankosteudessa ennen plasmakäsittelyä. Oksastusta ei tapahtunut ilman plasmakäsittelyä. Taulukossa 4.3.2. on esitetty oksastuksen tulokset, kun akryyliamidia käytettiin 40 m.-% puumassasta. Tulokset perustuvat kaasukromatografilla tehtyihin typpisisällön alkuaineanalyysiin. Taulukosta nähdään selvästi purkauksen teholla olevan voimakas vaikutus oksastuksen onnistumiseen.

Taulukko 4.3.2. Dielektrisyysvallipurkauksen tehon vaikutus akryyliamidin oksastukseen kraft-paperimassan ja termomekaaniseen massa⁴²

Dielektrisyyspurkauksen teho (kW)	Oksastuminen kraft-massaan (% akryyliamidia)	Oksastuminen termomekaaniseen massaan (% akryyliamidia)
1,0	1,2	1,0
2,0	2,9	1,3
3,6	4,5	1,7
5,6	5,0	1,5

5. Muut aktivointimenetelmät

Selluloosaa voidaan aktivoida myös muilla tavoilla. Hyvin yleinen tapa on jollakin liuottimella tapahtuva turvotus. Turvotuksen ja heterogeenisen liuottamisen välinen raja voi kuitenkin olla häilyvä, sillä vaikka turvottava neste ei liuottaisikaan koko selluloosarakennetta, saattaa se silti liuottaa pieniä osia rakenteesta. Sinänsä myös selluloosan liuottaminen toimii aktivointimenetelmänä, mutta liuotusta ei käsitellä tässä tutkielmassa. Liuotusta voidaan jatkaa myös selluloosan regeneroinnilla liuoksesta, jolloin mahdollisesti saadaan aikaan turvotettu rakenne. Muita aktivointimenetelmiä ovat biokemiallinen entsyymikäsittely, sekä painekäsittely, jolla selluloosarakenne saadaan turpoamaan.

5.1. Turvotus

Turvotuksen periaatteena on selluloosan rakenteen laajentaminen nesteellä, joka ei liuota selluloosaa, mutta tunkeutuu sen rakenteiden sisään rikkoen vetysidoksia laajentaen näin rakennetta. Turvotusta voi seurata selluloosan liuotus muilla liuottimilla, mutta se ei kuulu tämän tutkielman aihealueeseen. Turvottimena käytetään esimerkiksi etanolia. Usein selluloosan halutaan reaktiota varten olevan kuivaa, joten turvotin poistetaan rakenteista lämmittämällä selluloosaa vakuuissa tai inertissä kaasuvirtauksessa. Nesteen poistuessa selluloosan rakenne jää laajentuneeksi, jolloin nestemäiset tai kaasumaiset reagenssit pääsevät paremmin tunkeutumaan sen sisään substituoiden selluloosaa muutenkin kuin rakenteen pinnalta, mikä kasvattaa substituutioastetta.⁴³

Vaca-Garcia & Borredonin⁴⁴ julkaisemassa tutkimuksessa havaittiin liuotinvaihdolla turvotetun selluloosan olevan neljä kertaa reaktiivisempi rasvahapoilla ja rasvahappoanhydrideillä tehdyille asylointireaktioille kuin aktivoimaton selluloosa. Aktivoimaton selluloosa ei toisaalta degradoitunut reaktioiden aikana turvotetun selluloosan tavoin. Vaca-Garcia & Borredon⁴⁴ arvelivat aktivoimattoman selluloosan heikomman reaktiivisuuden johtuvan paitsi suuremmasta kiteisyysasteesta, myös selluloosakuitujen huokosten romahtamisesta kasaan teollisen tuotannon kuivausvaiheessa.

5.2. Entsyymikäsitteily

Entsyymien käyttö selluloosan muokkauksessa yhdistetään yleensä muokkausvaiheeseen esikäsitteilyn sijaan, mutta entsyymejä voidaan käyttää myös selluloosan aktivointiin. Entsyymikäsitteilyn aktivointivaikutus perustuu selluloosaketjun hajoamiseen, jolloin DP pienenee.⁴⁵ Luonnossa selluloosan hajottamiseen ei riitä yksi entsyymi, vaan selluloosaan hajottavat sienikasvustot erittävät itsenäisesti toimivia, mutta toistensa kanssa yhteisvaikuttavia entsyymiseoksia.⁴⁷ Pääkkö *et al.*⁴⁸ käyttivät yksikomponenttista endoglukanaasia, Novozym 476:tta, aktivoitua valkaistua havupuun sulfiittiselluloosaa MFC:n tuottamista varten.

5.3. Paineikäsitteily

Foodyn patentissa⁴⁹ vuodelta 1984 kuvaillaan lignoselluloosamateriaalin, erityisesti lehtipuun höyryräjäyttämistä reagensseille sopivammaksi. Foodyn keksinnön sovelluskohteena ovat rouhitut puulastut. Keksintö perustuu selluloosan käsitteilyyn kuumalla vesihöyryllä 250-1000 psi:n (noin 1,7-6,9 MPa) paineessa, jolloin selluloosarakenteen pehmenee. Turvotuksen jälkeen kammio, jossa materiaali on, päästetään nopeasti normaalipaineeseen, jolloin rakenne turpoaa räjähdysmäisesti avautuen reagensseille. Osa vesihöyrystä voidaan myös korvata inertillä kaasulla. Aikaisempiin patenteihin viitaten Foody⁴⁹ kirjoittaa 230 °C:een olevan raja, jonka yli ei kannata mennä, sillä silloin materiaalissa oleva hemiselluloosa hydrolysoituu.

Foodyn keksinnössä⁴⁹ on itse asiassa kehitetty eteenpäin Masonin 1926 patentoimaa menetelmää⁵⁰ puun käsitteilyn helpottamiseksi paperin tuottamisessa. Masonin keksinnössä⁵⁰ puuta ensin pehmenetään vesihöyryssä 250 psi:n paineessa, minkä jälkeen se ohjataan pienestä raosta normaalipaineeseen, jolloin puu saadaan höttöiseksi massaksi. Perusajatus kummassakin keksinnössä on sama, mutta Foodyn versiossa kemiallisen käsitteilyn näkökohdat on otettu paremmin huomioon.⁴⁹

Höyryräjäyttämistä voidaan käyttää myös spesifisemmin tietynlaisen selluloosan tuottamiseen. Cherian *et al.*⁵¹ tuottivat ananaksen lehden kuiduista nanokuituista selluloosaa. Pieniksi palasiksi pilkottuja ananaksen lehtikuituja käsiteltiin ensin 2 % NaOH-vesiliuoksessa, jossa kuidun ja liuoksen suhde oli 1:10, ylipaineistetussa autoklaavissa tunnin ajan. Ryhmä ilmoittaa käytetyksi paineeksi 20 lb, joka voitaneen tulkita 20 psi:ksi eli 1,379 bar:ksi. Tämän jälkeen paine palautettiin normaalipaineeseen välittömästi. Höyryräjäytetyt kuidut pestiin vedellä. Seuraavaksi kuidut valkaistiin NaOH-etikkahapposeoksella ja natriumhypokloriittiliuoksella. Valkaisun jälkeen kuidut pestiin tislattulla vedellä. Pestyt kuidut laitettiin autoklaaviin, jossa oli 11 % oksaalihappoa. Autoklaavi paineistettiin ja päästettiin välittömästi normaalipaineeseen. Seuraavaksi autoklaavi paineistettiin kahdeksaan kertaan siten, että jokaisella kerralla ylipaineen annettiin pysyä 15 minuuttia, minkä jälkeen se päästettiin välittömästi normaalipaineeseen. Käsiteltyjä kuituja pestiin vedellä, kunnes pesuvesi ei enää värjännyt KMnO₄-liuosta. Tämän jälkeen nanokuidut suspensoitiin veteen ja sekoitettiin mekaanisella sekoittajalla 8000 rpm:ssa 4 tuntia, kunnes kuidut olivat levinneet tasaisesti. Tuotteen ominaisuudet varmistettiin XRD:llä, SEM:illä, ESEM:illä, TEM:illä ja SPM:illä. Käsittelyssä kuidun α -selluloosaosuus saatiin nousemaan 81,27 %:sta 98,63 %:in.⁵¹ Samalla menetelmällä on nanokuituista selluloosaa tuotettu myös banaanikasvin varren kuiduista. Tällöin α -selluloosan osuus saatiin kasvamaan 64,04 %:sta 95,86 %:in.⁵² Cherian *et al.*⁵¹ menetelmä vaikuttaa lupaavalta, sillä ananaksen lehdet ovat ruokatuotannon sivutuote, joka tällä hetkellä menee täysin jätteeksi.

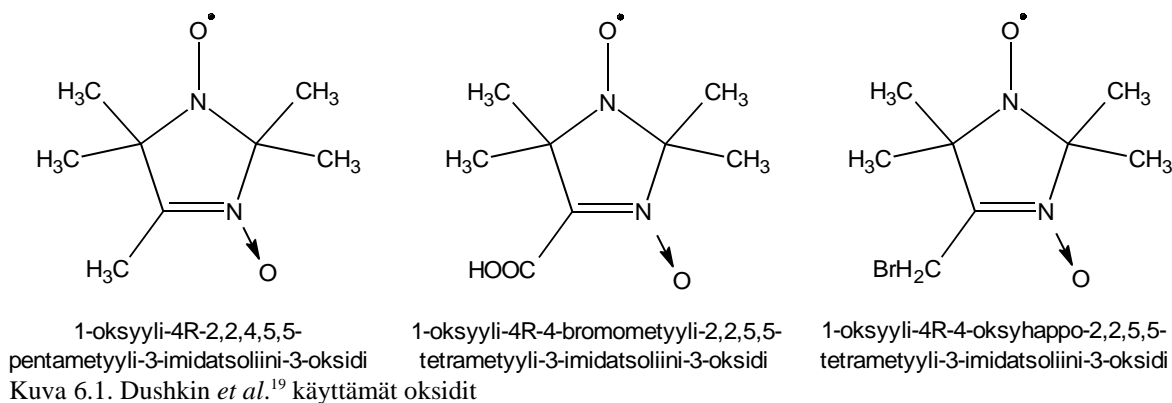
Nanokuituista selluloosaa voidaan tuottaa myös puristamalla selluloosasuspensio paineistetun venttiilin läpi normaalipaineeseen. Stelte & Sanadi⁵³ tuottivat nanokuituja have- ja lehtipuuselluloosamassasta. Ensin raakamateriaalia turvotettiin päivän ajan ionivaihdettussa vedessä siten, että selluloosamassa oli 1 m.-%. Turvotetut näytteet hajoitettiin 10 minuutin tehosekoitinkäsittelyllä. Seuraavaksi näytteet puristettiin staattisesta ja pyörivästä levystä koostuvan jalostimen läpi. Jalostimen toimintaperiaate on samankaltainen kuin pannumyllyn. Lopullinen kuidutus tehtiin puristamalla näytteet 500 bar:in paineessa venttiilin läpi normaalipaineeseen. Näytteitä puristettiin venttiilin läpi niin monta kertaa, ettei kuidutuksen tehostumista enää havaittu. Tuotteet karakterisoitiin LM:llä, SEM:llä ja AFM:llä.

6. Muokkaaminen kiinteillä reagensseilla

Kiinteässä olomuodossa olevat reagenssit ja selluloosa eivät reagoi pelkästään sillä, että ne sekoitetaan keskenään. Sen sijaan tarvitaan ulkopuolista energiaa tai rasiitetta, joka iskee reagenssit yhteen ja pakottaa ne reagoimaan toistensa kanssa. Käytännössä tämä toteutetaan jauhamalla reagensseja ja selluloosaa samanaikaisesti kuulamylyssä. Tätä mekaanisella rasiituksella aikaansaatu reaktiota kutsutaan mekanokemialliseksi reaktioksi.¹⁵ Reaktioon tarvittava energia saadaan kuulien, reaktioastian seinämien ja reagenssien välisestä kitkasta.⁵⁴ On syytä huomioida, että jauhatus toimii tässä tapauksessa sekä aktivointimenetelmänä, koska se lisää selluloosan reaktiivista pinta-alaa ja rikkoo vetysidosverkostoa, että kemiallisen reaktion aikaansaavana voimana, kuten lämmitys liuostilan reaktioissa. Mekaaninen energia voi myös saada polymeereissä aikaan sellaisia kemiallisia reaktioita, jotka eivät tyypillisesti tapahdu lämmön tai valon avulla.¹⁴

Mekanokemialliset reaktiot ovat lupaavia yksinkertaisuutensa ja ympäristöystävällisyytensä takia, koska erillistä liuotinta ei tarvita. Tällä hetkellä ongelmana mekanokemian hyödyntämisessä ovat kuitenkin suuri energian kulutus ja heikko tehokkuus.¹⁵

Dushkin *et al.*¹⁹ substituioivat mikrokiteistä selluloosaa 1-oksyli-4R-2,2,5,5-tetrametyyli-3-imidatsoliini-3-oksidoilla (Kuva 6.1.). 2,4 g mikrokiteistä selluloosaa jauhettiin ensin planetaarisessa kuulamylyssä 6,6 g natriumhydroksidin kanssa kolmen minuutin ajan esikäsittelemällä. Tämän jälkeen lisättiin 0,05-2 g 1-oksyli-4R-4-bromometyyli-2,2,5,5-tetrametyyli-3-imidatsoliini-3-oksidiä ja jauhettiin 1, 3 tai 10 minuuttia. Ryhmä teki samanlaiset reaktiot myös 1-oksyli-4R-4-oksyhappo-2,2,5,5-tetrametyyli-3-imidatsoliini-3-oksidoilla ja 1-oksyli-4R-2,2,4,5,5-pentametyyli-3-imidatsoliini-3-oksidoilla jättäen natriumhydroksidikäsittelyn pois. EPR-spektroskopian perusteella ryhmä raportoi substituenttien kiinnittyneen selluloosan hydroksyyli-ryhmiin kovalenttisesti – jälkimmäisessä reaktiossa eetterisidoksella, edeltävässä reaktiossa esterisidoksella. Substituutioasteesta he eivät kuitenkaan ilmoita minkäänlaista arviota, ainoastaan päättävät EPR-signaalin muodon perusteella substituenttien jakautuneen tasaisesti pitkin selluloosaketjua.



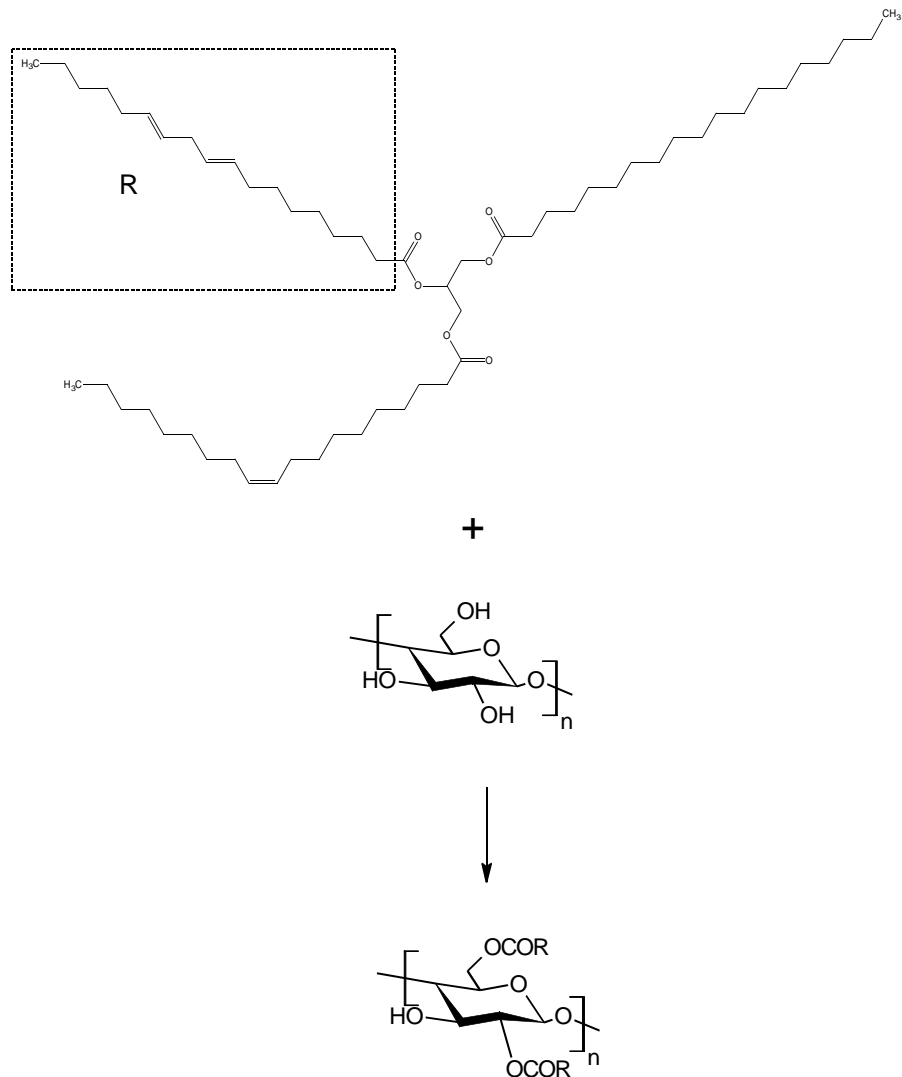
Kuulamyllyn avulla selluloosaa on yhdistetty komposiiteiksi maleiininhydridillä oksastetulla polyetyleenillä.⁵⁵ Planetaarisella kuulamylyllä vastaava on tehty maleiininhydridillä oksastetulla polypropyleenillä.²³ Kummassakin julkaisussa kovalenttisen esterisidoksen syntymistä on perusteltu sillä, ettei kaikkea synteettistä polymeeriä pystytty pesemään pois, vaikka niiden pitäisi olla täysin liukenevia käytettyihin pesuliuottimiin. Lisäksi sidoksen syntyä varmistettiin IR-spektroskopiolla⁵⁵ ja röntgenphotoelektronispektroskopiolla²³. Selluloosakomposiittien ongelmana on ollut huomattava kestävyuden ja muokattavuuden heikkeneminen selluloosan osuuden kasvaessa.⁵⁵

7. Muokkaaminen nestemäisillä reagensseilla

7.1. Pintakäsittely

Pintakäsittelyssä selluloosan pinta saatetaan kosketuksiin nestemäisen reagenssin kanssa. Selluloosa voi olla tällöin myös jauheena, mutta ennen kaikkea pintakäsittelyä suoritetaan yhtenäiselle pinnalle, kuten suodatinpaperille tai selluloosalevyille. Pintakäsittelyssä substituutiota ei juuri tapahdu syvemällä selluloosarakenteessa, mikä on joissakin tapauksissa erittäin hyödyllistä. Jos esimerkiksi tuotteen halutaan olevan mekaanisilta ominaisuuksiltaan puhtaan selluloosan kaltainen, mutta vedenpitävä, voidaan muokata vain selluloosan pintakerros esimerkiksi rasvahappojohdannaiseksi.

Berliotz *et al.*⁵⁶ tutkivat aproottisessa liuottimessa olevien happokloridien reaktioita ja kulkeutumista suodatinpaperin pinnalla. Palmitoyylikloridi (C16) ja stearoyylikloridi (C18) olivat petrolieetteriin liuotettuja, behenoyylikloridi (C22) kloroformiin liuotettu. Pisara (0,5 μ l) reagenssiliuosta asetettiin suodatinpaperille ohuella kapillaarilla. Liuottimen annettiin kuivua pois, jolloin jäljelle jäi noin 6 mm halkaisijaltaan oleva reagenssitäplä. Tämän jälkeen suodatinpaperia lämmitettiin, jolloin happokloridi diffundoitui eteenpäin reagoiden samalla selluloosan hydroksyyliyhymien kanssa. Reaktio lopetettiin kastamalla suodatinpaperi etanoliin, kuivaamalla ja kastamalla lopuksi tislattuun veteen, jolloin suodatinpaperille muodostunut hydrofobinen kohta tuli selvästi esiin. Oksastusastetta tutkittiin hydrolysoimalla oksastettu rasvahappo emäksisissä olosuhteissa, suodattamalla liuos ja analysoimalla rasvahapon määrä HPLC:llä. Hydrofobisen alueen laajuus ja reaktion saanto eivät kasvaneet merkittävästi enää viiden minuutin reaktioajan jälkeen, mutta lämpötilalla oli erittäin merkittävä rooli reaktion tehokkuudessa. Tutkituilla happoklorideilla paras saanto saatiin lämpötilan ollessa noin 150-160 °C. Esimerkiksi lämpötilan nosto 70 °C:sta 140 °C:eseen nosti hydrofobisen alueen pinta-alan noin viisinkertaiseksi. Yllättäen oksastustiheyden suhteen stearoyylikloridi (noin 0,008 mol/m²) oli kaksi kertaa tehokkaampi kuin palmitoyylikloridi (noin 0,0004 mol/m²). Reaktion saannossa havaittiin vastaava ilmiö, kun reaktiolämpötila oli 160 °C. Berliotz *et al.*⁵⁶ tutkivat myös reaktion kulkua silloin, kun suodatinpaperissa oli reikä tai terästanko estämässä diffuusiota. Terästanko pysäytti diffuusion, mutta pienen reiän yli reaktio jatkui aivan kuin reikää ei olisi ollutkaan. Ryhmän mukaan vaikuttaakin siltä, että happokloridit pystyvät diffundoitumaan lyhyen matkan myös ilman läpi ilman, että sillä olisi merkittävää vaikutusta reaktion etenemiseen.



Kuva 7.1.1. Triglyseridien ja selluloosan välinen transesterifikaatio

Reagenssi voidaan tuoda selluloosan ulottuville myös liuosmuodossa. Dankovich & Hsieh⁵⁷ muokkasivat puuvillan, mikrokiteisen selluloosajauheen ja suodatinpaperin pintaa soija-, rypsi-, oliivi- ja kookosöljyllä sellaisenaan. Transesterifikaation seurauksena (Kuva 7.1.1) valkaistun selluloosan massa kasvoi parhaimmillaan 9,1 %:lla. Öljyt liuotettiin etanoliin tai asetoniin ja tiputettiin pisara kerrallaan selluloosamateriaalin pinnalle. Öljyn massa oli kaksinkertainen selluloosamateriaalin massaan nähden. Kun kaikki öljyliuos oli lisätty, selluloosa ilmakeivattiin, kuumennettiin 110 °C:ssa 60 min ja huuhdeltiin huolellisesti etanolilla tai asetonilla. Transesterifikaatio onnistui kaikilla tutkituilla öljyillä. Pesukokeissa kuumalla ja huoneenlämpöisellä vedellä kontaktikulma vain kasvoi, mutta pesuaineella huoneenlämmössä pestessä se heikkeni. Paras hydrofobisuuden kasvu saatiin

aikaan 1 %:sella soijaöljyn asetoniliuoksella. Tarkempia tuloksia etanoliliuoksilla tehdyistä reaktioista taulukossa 7.1.1. Tutkimus on erityisen mielenkiintoinen, sillä kaikki käytetyt aineet ovat biohajoavia ja siten prosessi ja tuote ovat suhteellisen ympäristöystävällisiä.

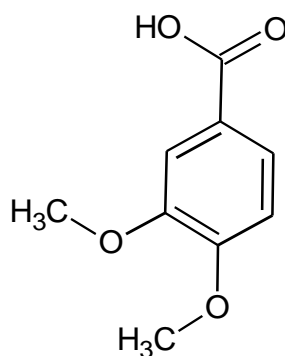
Taulukko 7.1.1. Kasviöljyillä muokatun selluloosan ominaisuuksia. Kaikissa näytteissä öljyn määrän suhde etanolin määrään oli 20 til.-%. Suluissa keskihajonta.⁵⁷

Öljy	Massalisäys (%)	Kontaktikulma	Veden absorptio (µl/mg)	Huokoskoko (µl/mg)
Pelkkä etanolipesu	- 4,1 (1,6)	27,1 (9,5)	1,79 (0,05)	1,76 (0,01)
Soija	48,1 (9,2)	50,2 (3,2)	0,72 (0,07)	1,04 (0,06)
Soija, pesty etanolilla reaktion jälkeen	32,0 (5,3)	59,3 (3,1)	0,84 (0,08)	1,53 (0,09)
Oliivi	56,4 (12,0)	51,5 (3,1)	0,79 (0,07)	1,11 (0,12)
Oliivi, pesty etanolilla reaktion jälkeen	59,4 (6,7)	72,6 (17,0)	0,42 (0,20)	1,08 (0,12)
Rypsi	47,8 (10,1)	60,1 (1,9)	0,33 (0,08)	1,15 (0,08)
Rypsi, pesty etanolilla reaktion jälkeen	30,8 (9,1)	72,1 (5,6)	0,28 (0,19)	1,31 (0,16)
Kookos	28,7 (6,0)	47,4 (2,8)	1,06 (0,11)	1,50 (0,05)
Kookos, pesty etanolilla reaktion jälkeen	28,7 (8,3)	49,6 (2,6)	1,39 (0,04)	1,66 (0,10)

7.2. Puristaminen tehostuskeinona

Pintakäsittely voi ulottua myös syvemmälle selluloosan rakenteeseen reaktion edetessä. Syvemmällä tapahtuvaa reaktiota estää selluloosan voimakas vetysidosverkosto, jolloin reagenssit pääsevät vain rakenteen pinnalla oleviin hydroksyyliiryhmiin käsiksi. Kun nestemäinen reagenssi puristetaan selluloosan pinnalle voimakkaasti, reagenssi pääsee tunkeutumaan myös pintaa syvemmälle ja siellä olevien hydroksyyliiryhmien kanssa reagoidessaan rikkoo vetysidosverkostoa. Kuitenkin puristamisen avulla selluloosarakenteen substituointi juuri pintaa syvemmältä on erittäin vaikeaa.

Pantze *et al.*⁵⁸ substituivat suodatinpaperia karboksyylihapoilla ja happoanhydrideillä asettaen ensin suodatinpaperin pinnalle nestemäistä reagenssia ja sitten puristaen sitä alumiinilevyillä samalla kuumentaen. Käytetyt substituentit olivat heksaanihappo, 3-hydroksibutyryihappo, 2R-hydroksibutyryihappo, 2-ketobutyryihappo, veratrihappo (Kuva 7.2.4.) ja butyryihappoanhydridi. Reaktiivisempina happoanhydridit reagoivat paremmin, mutta myös karboksyylihapoilla saatiin substituuotiota aikaan, kun lämpötila nostettiin 180 °C:eseen. Ryhmä huomasi karboksyylihapon rakenteella olevan merkittävä vaikutus reaktion onnistumisen kannalta. Karboksyylihapot, joissa oli hydroksyyli- tai ketoryhmä α -asemassa olivat reaktion kannalta suotuisia. Myös karboksyylihappoliuoksen pH:lla oli merkittävä vaikutus reaktion onnistumiseen. Suotuisinta reaktion kannalta oli $\text{pH} < 2$. Reaktiota ei tapahtunut käytännössä lainkaan, kun pH oli $> 5-6$. Happamuutta säädeltiin lisäämällä suolahappoa ja natriumhydroksidia karboksyylihapon sekaan. Karboksyylihapoilla esteröintireaktio saatiin tapahtumaan parhaimmillaan noin 4 %:lla käytetystä reagenssimäärästä, huonoimmillaan noin 1 %:lla. Butyryihapon anhydridillä saavutettiin jopa 20 %:n saanto.



Kuva 7.2.1. Veratrihappo

Osa testatuista karboksyylihapoista, kuten 2-ketobutyryihappo, oli varsin reaktiivisia kahdesta kohdasta, ja Pantze *et al.*⁵⁸ arvioivat niiden voivan johtaa substituoidun selluloosan ristosilloittumiseen. Toisaalta Morris *et al.*⁵⁹ mukaan tehokkaan ristosilloittumisen aikaansaamiseksi täytyy käyttää karboksyylihappoja, joissa on vähintään kolme karboksyyliiryhmää, tai yhdisteit, joista muodostuu polykarboksyylihappoja reaktion aikana.

Mielenkiintoisena yksityiskohtana Pantze mainitsee vuonna 2006 tarkastetussa lisensiaattitutkielmassaan⁶⁰, että vaikka teoreettisesti esteröintireaktion kannalta suotuisimmat olosuhteet ovatkin täysin kuivat, heksaanihapon esteröintitehokkuus on parhaimmillaan kosteusprosentin ollessa 20 %. Pantze⁶⁰ arvelee tämän omituisuuden voivan johtua heksaanihapon ja selluloosan polariteettierosta, minkä takia heksaanihappo tarvitsee tehokkaan reaktion aikaansaamiseksi selluloosan hydroksyyliiryhmien tavallista paremman liikkuvuuden. Tämä liikkuvuus paranee kosteusprosentin kasvaessa.

7.3. Upottaminen reagenssiin

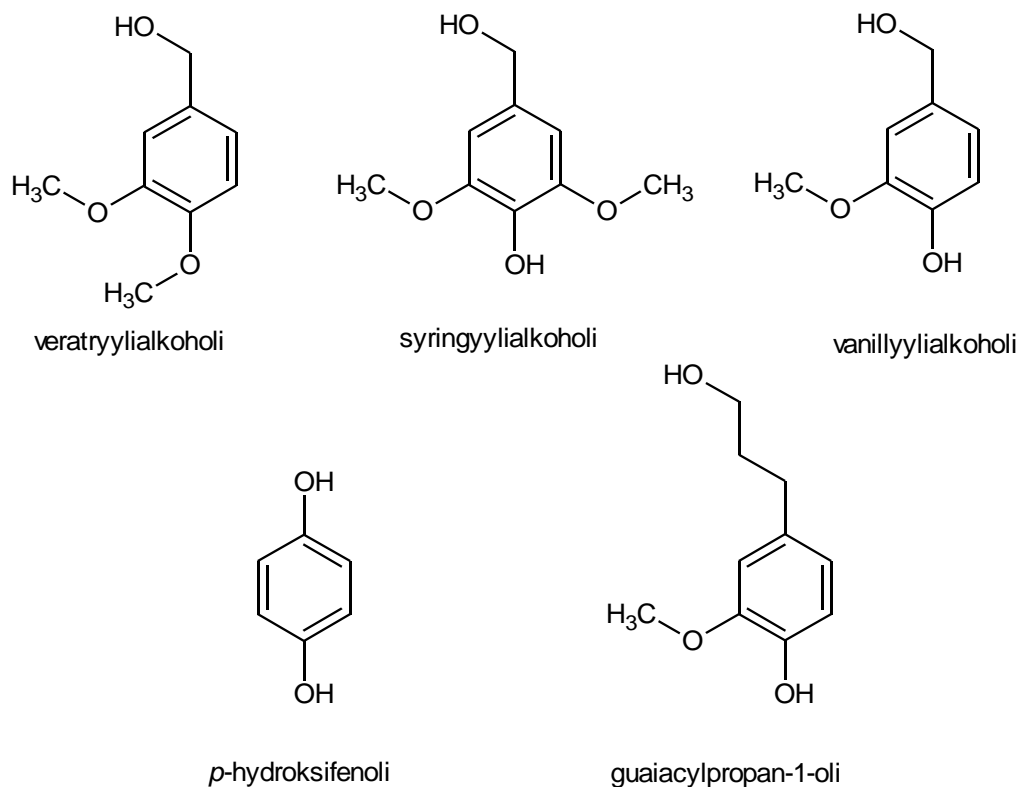
Siinä missä pintakäsittely saattaa johtaa epätasaiseen lopputulokseen sen mukaan, miten reagenssi on levitetty pinnalle, selluloosan upottaminen kokonaan reagenssiin mahdollistaa pinnan tasaisemman substituomisen. Tehokkaimmin reagenssiin upottamista voidaan kuitenkin hyödyntää, kun selluloosa on reaktiivinen pinta-ala on mahdollisimman suuri, käytännössä siis jauheena. Tällöin synteessin tuotteena saadaan esimerkiksi mikropartikkeleita, joiden ydin on puhdasta selluloosaa ja pinta substituoitua.

Nopeamman reaktion aikaansaamiseksi, ja jotta se saataisiin toimimaan myös pintaa syvemmällä, täytyy selluloosa aktivoida ennen reaktiota tai joissakin tapauksissa reaktion aikana. Aktivointi ja reaktiopinta-alan lisääminen onnistuu esimerkiksi mekaanisen rasituksen avulla. Toinen yleinen aktivointitapa on turvottaminen, jossa selluloosaa pidetään sellaisessa nesteessä, joka ei liuota selluloosarakennetta, mutta rikkoo vetysidosverkostoa sen verran, että reagenssille avautuu kanavia, joita pitkin se pääsee syvemmälle selluloosan rakenteeseen. Turvotus voidaan tehdä myös samanaikaisesti reaktion kanssa, kun reagenssi on liuotettuna turvottavaan nesteeseen. Liuottamattomaan nesteeseen upottaminen mahdollistaa myös puhtaana kiinteässä olomuodossa olevien reagenssien käyttämisen, kun ne on ensin saatettu liuostilaan.

Turvotuksen tarjoamat reitit syvemmälle selluloosan rakenteeseen ovat tarpeellisia, jos halutaan tehdä muutakin kuin pintamuokkausta, sillä pitkäketjuiset asyyliiryhmät tukkivat tehokkaasti rakenteeseen jääviä huokosia estäen happokloridien pääsyn jatkamaan

reaktiota.⁴³ Ongelma nousee esiin vasta reaktion päästyä käyntiin, sillä ennen reagoimistaan selluloosan hydroksyyliiryhmien kanssa alifaattisten happokloridien ketjut eivät vielä tuki huokosia. Selluloosaesterit eivät myöskään liukene happokloridiin, joten lisää tilaa reagensseille ei vapaudu sitä kautta.⁴³

Domburg *et al.*⁶¹ tutkivat liuotettujen ligniinin malliyhdisteiden (Kuva 7.3.1.) ja kiinteän selluloosan välisiä reaktioita. Reaktioissa käytettyä Kraft-selluloosaa esikäsiteltiin kuulamylyllä jauhamalla. Substituentteina käytetyistä guaiacylpropan-1-olista, p-hydroksifenolista, vanillyylialkoholista, syringyylialkoholista ja veratryylialkoholista tehtiin 10 %:set liuokset metanoliin, jota oli happamoitu muutamalla pisaralla rikkihappoa. Selluloosaa ja reagenssiliuosta sekoitettiin keskenään huoneenlämmössä kaksi tuntia, minkä jälkeen nestefaasi suodatettiin pois ilman vakuumia. Tämän jälkeen lämpötila nostettiin 100 tai 130 °C:eseen ja reaktion annettiin tapahtua neljän tunnin ajan heliumvirtauksessa. Pesun jälkeen reaktion onnistumista arvioitiin metoksiryhmäanalyysillä lopputuotteista. Selvästi tehokkain reaktio oli veratryylialkoholilla, heikoin syringyylialkoholilla. Ligniinin malliyhdisteet sitoutuivat selluloosan hydroksyyliiryhmiin α -eetterisidoksin. Tuotteiden DS oli parhaimmillaankin vain 0,14, mutta tällöin miltei puolet käytetystä veratryylialkoholista oli reagoinut. DS olisi voinut olla suurempi, jos reagenssia olisi käytetty enemmän. Veratryylialkoholi oli tutkituista substituentteista ainoa, jolla reaktio oli heikompi korkeammassa lämpötilassa. Kaikilla muilla substituentteilla 30 °C:een lämpötilan nosto miltei kaksinkertaisti DS:n.



Kuva 7.3.1. Domburg *et al.*⁶¹ käyttämät ligniinimalliyhdisteet

Yamamoto *et al.*⁸ muokkasivat bakteeriselluloosaa eri vahvuisilla typpihappo- ja asetanhydridiliuoksilla. Nitraus suoritettiin upottamalla selluloosaa eri vahvuisiin typpihappo-dikloorimetaaniliuoksiin kolmeksi vuorokaudeksi 4 °C:ssä jääkaapissa. Asetyloinnissa selluloosaa esikäsiteltiin 80 %:lla etikkahappoliuoksella, minkä jälkeen varsinainen asetylointi tehtiin 50/50-liuoksella asetanhydridiä ja amyliasetaatia, jossa oli 0,2 tai 0,4 % perkloorihappoa. Reaktiota pidettiin 20 °C:ssä reaktioaikaa vaihdellen. Tuotteet analysoitiin titraamalla ja CP-MAS-NMR:llä. Korkein saavutettu nitroselluloosan DS oli 2,73 ja asetyyliselluloosan DS 2,76. Kumpikin reaktio eteni selvästi materiaalin pinnalta syvemmillä vyöhykkeittäin, mutta selluloosan hydroksyyliyhdyntien reaktiivisuudessa havaittiin selkeitä eroja. Asetylointi tapahtui likimain yhtä tehokkaasti kaikkiin hydroksyyliyhdyntiin, mutta nitrauksessa C6-hydroksyyli oli selvästi kahta muuta reaktiivisempi.

Thiebaud & Borredon⁶² tutkivat ansiokkaasti reaktioparametrien vaikutusta tammen sahajauhon asetyloinnissa. Koska reaktioalustana oli sahajauho puhtaan selluloosan asemasta, ei tulosten voida olettaa olevan suoraan verrannollisia selluloosaan, mutta ne

antanevat hyvää osviittaa siitä, miten selluloosa reagoisi vastaavissa reaktioissa. Sahajauho puhdistettiin soxhlet- uutolla tolueenilla ja etanolilla, pestiin vedellä ja kuivattiin uunissa. 2 g sahajauhoa ja 0,3 mol happokloridia asetettiin reaktioastiaan, jossa seosta sekoitettiin pääosin 4 h 130 °C:ssa ja typpivirtauksessa. Käytetyt happokloridit ja niillä aikaansaadut massalisäykset on esitetty taulukossa 7.3.1. Massalisäys laski hyvin voimakkaasti happokloridin hiiliketjun ollessa yli kymmenen hiilen pituinen. Thiebaud & Borredon⁶² tutkivat reaktioparametrien vaikutusta tarkemmin oktanoyylikloridilla. Nostettaessa lämpötilaa 100 °C:sta 130 °C:eseen massalisäys kasvoi miltei lineaarisesti 20 %:sta 85 %:iin, mutta 130 °C:n yläpuolella massalisäys lähti tippumaan jyrkästi. Reaktioajan vaihtelulla maksimimassalisäykseen päästiin 130 °C:ssa 4 h:ssa, 120 °C:ssa 8 h:ssa. Typpivirtauksella maksimitulos saavutettiin jo 60 ml/min -virtauksella, mutta ilman typpivirtausta reaktiossa syntynyt HCl-kaasu hajotti puuta aiheuttaen yli 35 %:n massavähennemisen.

Taulukko 7.3.1. Eri happoklorideilla aikaansaadut massalisäykset tammen sahanpurussa⁶²

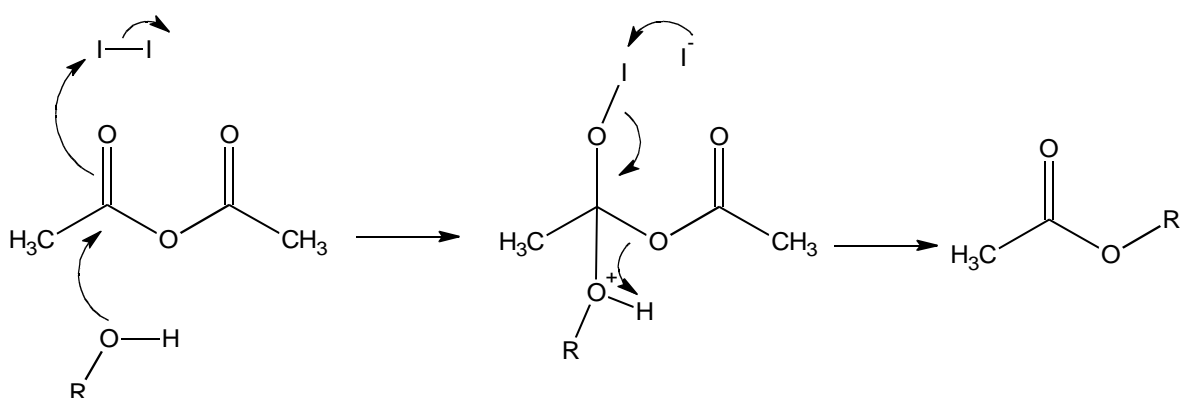
Happokloridi	Massalisäys (%)
Oktanoyylikloridi (C8)	87
Dekanoyylikloridi (C10)	85
Dodekanoyylikloridi (C12)	67
Tetradekanoyylikloridi (C14)	52
Heksadekanoyylikloridi (C16)	32
Oktadekanoyylikloridi (C18)	25

Selluloosan asetylointia voidaan myös tehostaa käyttämällä katalyyttiä. Biswas *et al.*⁶³ lämmittivät 100 °C:ssa ja sekoituksessa 0,57 g selluloosaa, 1,9 g asetanhydridiä ja 0,04 g jodia. Jo 10 minuutin reaktion jälkeen asetyyliselluloosan saanto oli 94,8 % ja DS 2,8. Ryhmä teki vastaavan reaktion käyttäen 0,57 g tärkkelystä, 1,9 g asetanhydridiä ja 0,04 g jodia saaden saannoksi 59 % ja DS:ksi 1,3. Polysakkaridin ja jodin määrää vaihtelemalla saatiin taulukossa 7.3.2. esitetyt tuotteet. Käytetyn jodin määrällä ei selvästikään ollut vaikutusta substituutioasteeseen, mutta saantoon vaikutus oli merkittävä. Ryhmä ei esitä artikkelissaan arviota siitä, miksi katalyyttinä käytetyn jodin määrällä oli niin selkeä vaikutus saantoon, mutta syynä saattaa olla, se, ettei reaktion annettu edetä loppuun asti.

Pidemmällä reaktioajalla jodin määrän vaikutus saantoon olisi voinut olla vähäisempi. DS-määrittäminen tehtiin $^1\text{H-NMR}$:llä ja NaOH-titrauksella. Biswas *et al.*⁶³ ehdotus reaktion mekanismista on esitetty kuvassa 7.3.1.

Taulukko 7.3.2. Polysakkaridien asetylointi. 100 °C, 10 min, 1,9 g asetanhydridiä⁶³

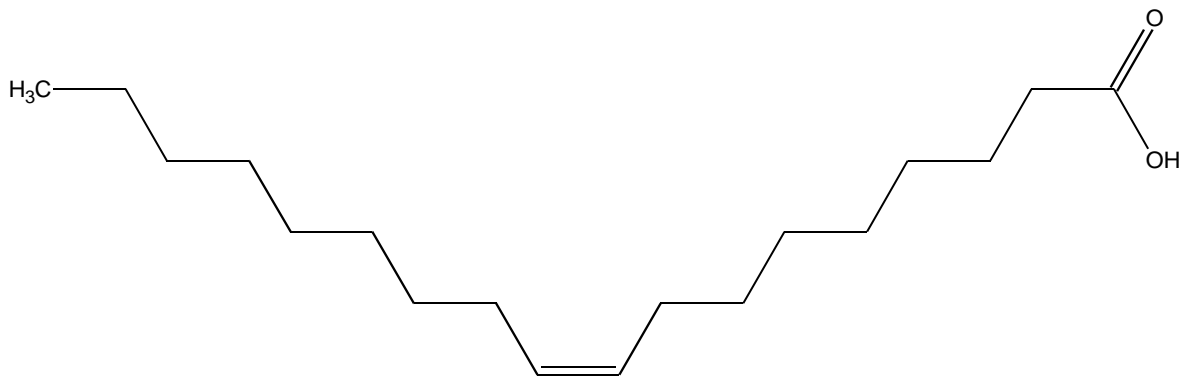
Polysakkaridi	Massa (g)	Jodin massa (g)	Jodin m.-% polysakkarista	DS	Saanto (%)
Selluloosa	0,57	0,04	7,0	2,8	94,8
Selluloosa	0,43	0,02	4,7	2,8	70,0
Selluloosa	0,43	0,01	2,3	2,8	57,5
Selluloosa	0,85	0,04	4,7	2,8	82,0
Tärkkelys	1,7	0,12	7,1	1,6	64,3
Tärkkelys	0,57	0,12	21,1	1,6	46,5
Tärkkelys	0,57	0,04	7,0	1,3	59



Kuva 7.3.1. Biswas *et al.*⁶³ ehdotus jodikatalysoidun asetyloinnin mekanismista. R kuvaa selluloosaa.

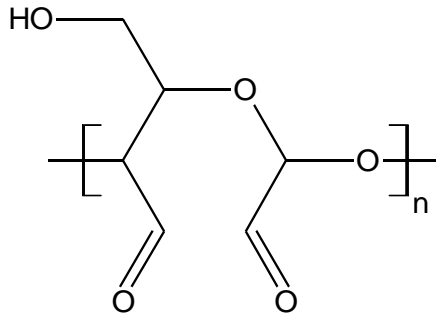
Myös Peydecastaing *et al.*⁶⁴ käyttivät katalyyttiä saadakseen aikaan selluloosan substituutuksen. Ryhmän tavoitteena oli luoda matalan DS:n rasvahappojohdannaisia käyttämällä oktaanihappoa (C8), dekaanihappoa (C10), lauryylihappoa (C12), tetradekaanihappoa (C14), palmityylihappoa (C16), steariinihappoa (C18) ja monotydyttymätöntä oleiinihappoa (C18) (Kuva 7.3.2.). 2,0 g reaktioalustana käytettyä α -selluloosaa (DP 980) aktivoitiin turvottamalla vesi-etanoliliuotinvaihdolla. Tämän jälkeen selluloosa huuhdeltiin reaktiossa käytettävällä rasvahapolla noin 20 °C hapon sulamispisteen yläpuolella, sekoitettiin kahdesti 100 ml:ssa samaa happoa 15 minuutin ajan samassa lämpötilassa ja suodatettiin. Varsinaista reaktiota varten selluloosaan sekoitettiin

6,85 eq rasvahappoa ja 0,1 eq katalyyttiä selluloosan hydroksyyliiryhmää kohden. Vesi tislattiin seoksesta pois Dean-Stark-laitteistolla 130 °C:ssa 30 min ajan. Lopuksi seosta refluksoitiin 195 °C:ssa 1-6 h ajan. Katalyytteinä käytettiin kalium- ja natriumlaureaattia, kalium- ja natriumstearaattia, natriumasetaattia, natrium- ja kaliumhydroksidia sekä kaliumkarbonaattia. Reaktiota ei tapahtunut lainkaan ilman katalyyttiä. Tuotteiden DS oli välillä 0,15-0,30. Kaliumpohjaiset katalyytit toimivat tehokkaammin kuin natriumpohjaiset, mutta molemmilla saatiin reaktio toimimaan. Katalyytin alifaattisen ketjun pituudella ei ollut merkittävää vaikutusta sen toimivuuteen. Substituutioaste laski selvästi substituentin hiiliketjun pidetessä.



Kuva 7.3.2. Oleiinihappo

Dialdehydiselluloosan (DAC) (Kuva 7.3.3.), jota voidaan käyttää esimerkiksi geelipermeaatiokromatografiassa kolonnien pakkausmateriaalina,⁶⁵ tuottaminen mikrokiteisestä selluloosasta onnistuu myös miedoissa olosuhteissa. Kim & Kuga⁶⁶ sekoittivat MCC:tä natriummetaperjodaatin vesiliuoksessa 72 tuntia, minkä jälkeen tuote oli valmis. Perjodaattijäännös pestiin pois 1,2-etaanidiolilla ja DAC puhdistettiin sentrifugoimalla, minkä jälkeen tuote kylmäkuivattiin. Reaktiosta oksidaatioasteeksi saatiin 98 %, kun natriumperjodaattia käytettiin 125 % selluloosan ainemäärästä. Tuotteet karakterisoiitiin XRD:llä, DTA:lla ja alkuaineanalyysillä. Dialdehydiselluloosan tuottaminen onnistuu myös kaliummetaperjodaatilla.⁶⁷



Kuva 7.3.3. Dialdehydiselluloosa (DAC)

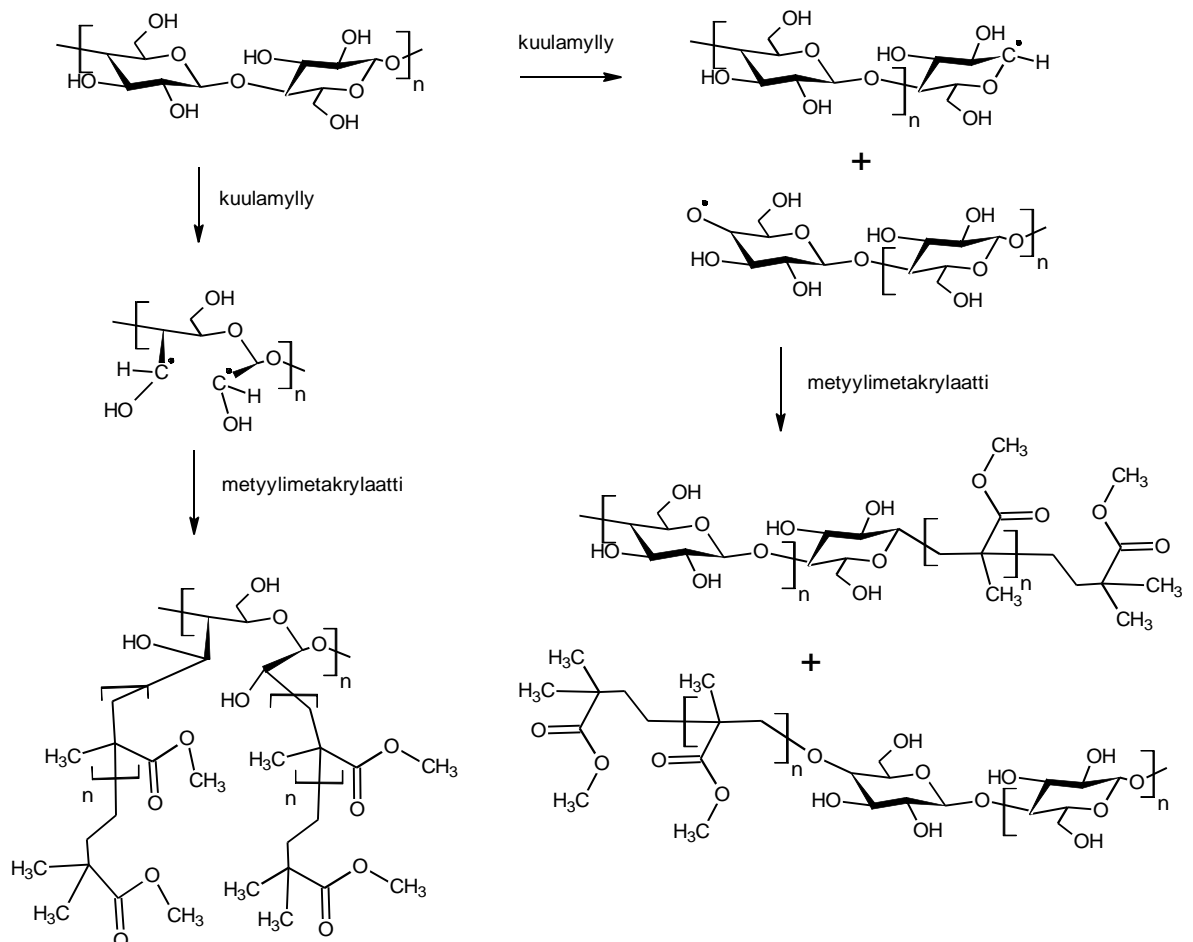
DAC:n valmistus laajemmassa mittakaavassa vaatii hieman huoneenlämpöä korkeampaa lämpötilaa ja lievästi happamia olosuhteita ollakseen teollisesti kannattava.⁶⁸ Hearon *et al.*⁶⁸ menetelmässä hapetus toteutetaan natriummetaperjodaatilla tai natriumparaperjodaatilla, joita voidaan myös kierrättää reaktiosta toiseen. Reaktiossa käytettävän vesiliuoksen pH pidetään välillä 2,0-4,6 rikki-, fosfori- tai bentseenisulfonihapolla. Reaktiosta saadaan käytännössä kvantitatiivinen reaktiolämmön ollessa 36-60 °C ja reaktioajan 3-6 tuntia. Koska reaktio on eksoterminen, on vesikiertojäähdytys tarpeen. Reaktion valmistuttua tuote pestään riittävällä vesimäärällä. Ryhmän mukaan tuote on näin puhdistettuna riittävän puhdas useimpiin teollisiin sovellutuksiin.

7.4. Mekanokemiallinen muokkaaminen

Mekanokemiallista muokkaamista (luku 6) voidaan hyödyntää paitsi kokonaan kiinteillä reagensseilla, myös silloin, kun osa reagensseista on kiinteässä, osa nestemäisessä muodossa. Jälkimmäisessä tapauksessa jauhamisen vaikutus lienee pääosin aktivoiva, mutta kitkasta syntynyt lämpö myös edesauttaa kemiallista reaktiota.

Zhang *et al.*²⁸ substituivat 98 % selluloosaa sisältävää puukuitumassaa asetanhydridillä. Reaktio tehtiin huoneenlämmössä pannumyllyllä jauhaen. Asetanhydridiä käytettiin nelinkertainen massa selluloosan massaan nähden. Reaktion onnistuminen todennettiin IR-spektroskopisesti ja kontaktikulmamittauksilla. Reaktion seurauksena normaalisti hydrofiilinen selluloosa oli muuttunut hydrofobiseksi esteröintireaktion seurauksena.

Substituutio tapahtui kuidusta jauhettujen mikropartikkeleiden pinnalla. Artikkelin mukaan jauhamisen vaikutus on ennen kaikkea selluloosan aktivoimisessa, mutta jauhamisen edistävää vaikutusta reaktion aikana ei suljeta pois.



Kuva 7.4.1. Honin¹⁶ kuulamylyavusteisen metyylimetakrylaattiokkastuksen aiemman julkaisun⁶⁹ perusteella oletetut tuotteet.

Hon¹⁶ oksasti puuvillaselluloosaa metyylimetakrylaatilla. Ensin hän repi selluloosalevyjä 1-2 cm:n mittaisiksi suikaleiksi ja upotti ne 24 tunniksi 9:1 metyylimetakrylaattivesiliuokseen. Tämän jälkeen hän jauhoi niitä kuulamylyllä huoneenlämpötilassa ja tyyppikehässä. Paras oksastusaste (engl. *degree of grafting*), 196 %, saavutettiin viiden tunnin jauhamisella, minkä jälkeen oksastusaste alkoi laskea rajusti ilmeisesti mekaanisen rasituksen aiheuttaman sidosten katkeamisen seurauksena. Hon määrittelee oksastusasteen kaavan (7.4.1.) mukaan, jossa A on selluloosan massa kopolymeroinnin ja ekstraktion jälkeen ja B on alkuperäisen selluloosan massa. Hon viittaa aikaisempaan julkaisuunsa⁶⁹,

jonka mukaan selluloosan jauhatus kuulamylyllä tuottaa radikaaleja neljään eri kohtaan (kuva 7.4.1).

$$\text{Oksastusaste (\%)} = \left(\frac{A-B}{B}\right) \times 100 \quad (7.4.1.)$$

Mekanokemiallisilla reaktioilla voidaan selluloosaan myös kompleksoida metalli-ioneja. Ultraääniavusteisesti on tehty Co^{3+} -kompleksi kobolttiasetaatin vesiliuoksesta.⁷⁰ Väriämylyyn avulla (engl. *vibratory mill*) selluloosaa on kompleksoitu ainakin seuraavilla ioneilla: Ti^{3+} , VO_2^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} ja Ca^{2+} . Koordinaatiokompleksi muodostuu metalli-ionin ja selluloosan C2- ja C3-kohtien hydroksyyliyhymien välille.⁷¹

8. Muokkaaminen kaasumaisilla reagensseilla

Kaasumaisten reagenssien käytöllä on huomattava teollinen potentiaali, sillä erityisesti normaali- ja ylipaineessa tehtävät reaktiot on helppo tehdä jatkuvatoimisiksi. Molemmista onkin tehty patenteja ja julkaisuja jo 1970-luvulla, esimerkiksi Sunds AB:n kehittämä reaktori selluloosamateriaalin klooraukseen.⁷² Kaasumaisilla reagensseilla voidaan muokata selluloosaa riippumatta siitä, millaisessa fyysisessä muodossa se on. Normaalipaineessa reaktiot tosin keskittyvät kappaleen pinnalle, mutta ali- ja ylipaineessa reaktio on mahdollista saada tapahtumaan myös selluloosarakenteen sisällä. Näin voidaan esimerkiksi saattaa selluloosatuote ensin halutunlaiseen muottiin ja vasta sen jälkeen pintakäsittelyllä se esimerkiksi vedenpitäväksi. Jotkin julkaistuista kaasutilan muokkauksista on tosin kyseenalaistettu kirjallisuudessa.²

8.1. Reagenssihöyry normaalipaineessa

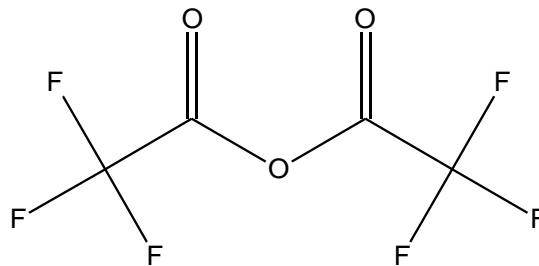
Normaalipaineessa tehtävä kaasutilan substituointi selluloosalle voidaan laboratorioolosuhteissa tehdä pitämällä selluloosaa reagenssihöyryllä täytetyssä tai osittain täytetyssä kammiossa. Reaktio on helppo muuttaa jatkuvatoimiseksi, kun kaasutiiviin kammion läpi syötetään selluloosalevyä tai -kuitua, jolloin materiaalin pinta substituoituu matkalla kammion läpi. Normaalipaineessa reaktio ulottuu vain selluloosarakenteen pinnalle, mikä tuotteen käytöstä riippuen voi olla toivottavaa tai huono asia. Koska reaktion täytyy tapahtua jatkuvatoimisena suhteellisen nopeasti, täytyy reagenssin olla hyvin reaktiivinen. Tähän on käytetty ennen kaikkea happoklorideja.

Matalaenergista plasmaa voidaan hyödyntää, kun halutaan kaasumaisen reagenssin muodostavan funktionaalisia ryhmiä tai polymerointia selluloosan pinnalle.²

Reagenssihöyryn ei tarvitse kyllästyä koko kaasukehää, vaan jo 10-100 mmHg:n osapaine riittää tuottamaan vedenpitävän pinnan selluloosamateriaalille alle 15 sekunnissa Gordonin patentin⁷³ mukaan. Gordonin mukaan lämpötila ei ole reaktion etenemisen kannalta kriittinen parametri, kunhan se on riittävä höyrystämään suoraketjuiset happokloridit, -bromidit ja -jodidit, joita Gordon käytti patentissaan. Gordonin mukaan alle kuuden hiiliatomin mittaiset ketjut eivät tuota riittävää hydrofobista vaikutusta, jotta niiden käyttäminen olisi järkevää. Toisaalta yli 20 hiiliatomin happokloridien höyrystämiseksi tarvitaan niin korkea lämpötila, että selluloosa alkaa hajota. Suoraketjuisten happohalidien käyttöä Gordon perustelee sillä, että haaroittuneet ja sykliiset hiilivetyketjut eivät ole yhtä biohajoavia. Gordon on suunnannut menetelmänsä ennen kaikkea kankaiden ja selluloosalevyjen vedenpitävyyden parantamiseen, ja kertoo 160-180 °C lämpötilojen olevan käteviä paitsi reaktion kannalta, myös siksi, että niissä muokattava materiaali steriloituu esimerkiksi sairaalakäyttöä varten. Patentissa kuvatussa laitteistossa muokattava materiaali yksinkertaisesti vedetään happokloridihöyryn täyttämän kammion läpi.

Yuan *et al.*⁷⁴ käyttivät trifluoroasetanhydridiä (TFAA) (Kuva 8.1.1.), etikkahappoa (AcOH) ja asetanhydridiä (Ac₂O) suodatinpaperin ja vaippaeläinten tuottaman selluloosakalvon muokkaamiseen. Lasisessa pullossa ollutta selluloosaa kuivattiin tunnin ajan 105 °C:ssa ja

vakuumissa, minkä jälkeen lämpötila laskettiin huoneenlämpöön ja AcOH/TFAA- (suodatinpaperi ja vaippaeläinselluloosa) tai Ac₂O/TFAA-höyryseosta (suodatinpaperi) laskettiin reaktioastiaan. Reaktio pysäytettiin vakuumilla, minkä jälkeen tuotteita kuivattiin vakuumissa ja 110 °C:ssa. Ac₂O/TFAA-seoksella reaktiota ei saatu aikaan. AcOH/TFAA-seoksen ja suodatinpaperin tulokset on esitetty taulukossa 8.1.1. Vaippaeläinten tuottamasta selluloosakalvosta tehtyjen tuotteiden substituutioastetta ei ilmoiteta artikkelissa, vaikka ainakin tuotteiden muita ominaisuuksia on tutkittu. Suodatinpaperista tehdyt tuotteet karakterisoitiin emäshydrolyysillä ja titrauksella (koko massan DS), XPS:llä (pinnan DS) sekä IR-spektroskopiolla. Yuan *et al.*⁷⁴ eivät ilmoita selkeästi, millaisella kaasunpaineella reaktiot on tehty, mutta artikkelista jää sellainen kuva, että käytetty paine oli normaalipaine. Tulosten perusteella menetelmä soveltuu vain pintakäsittelyyn.



Kuva 8.1.1. Trifluoroasetanhydridi

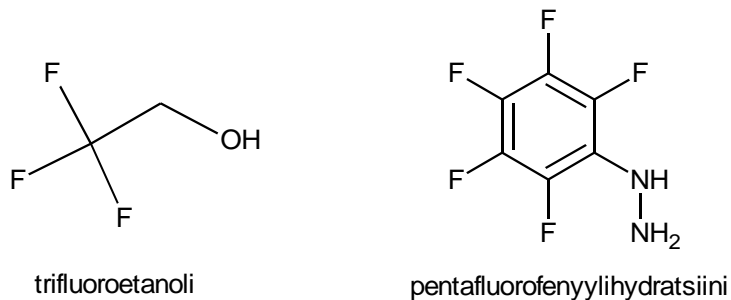
Taulukko 8.1.1. Asetyyliryhmien DS suodatinpaperin pinnalla AcOH/TFAA-käsittelyn jälkeen⁷⁴

Reaktioaika (min)	15	30	60	120
Pinnan DS	0,36	0,85	1,18	1,09
Koko massan DS	0,022	0,070	0,073	0,082

Jatkuvatoimisia, normaalipaineen reaktoreita on saatettu jo ainakin pilottireaktoriasteelle. Simonson & Rowell⁷⁵ kuvaavat tarkasti kehittämänsä reaktorin toimintaa. Siinä lignoselluloosakuitua syötetään jatkuvatoimisesti kuivaimen läpi ensimmäiseen reaktoriin, jossa on etikkahappoa ja asetanhydridiä nesteinä ja höyrynä 110-140 °C:ssa. Kuitu viipyy reaktorissa 6-30 minuuttia, kunnes se kulkee seuraavaan reaktoriin, jossa on etikkahappo- ja asetanhydridihöyryä 185-195 °C:ssa. Tässä reaktorissa kuitu viipyy vain alle minuutin,

kunnes se kuljetetaan kahteen puhdistuskammioon, joissa kuuma vesihöyry ensin hydrolysoi ylimääräisen asetanhydridin etikkahapoksi ja sen jälkeen höyrystää etikkahapon pois. Kirjoittajien mukaan jälkimmäisestä puhdistuskammiosta ulos tuleva kuitu on täysin hajutonta ja kuivaa. Koko prosessin etuna on jatkuvatoimisuus ja reagenssien jatkuva keräys- ja kierrätysmahdollisuus. Konferenssiesityksen julkaisun aikaan pilottireaktori oli vasta rakennusvaiheessa, joten tuloksia asetyloinnin onnistumisesta ei ole kerrottu.

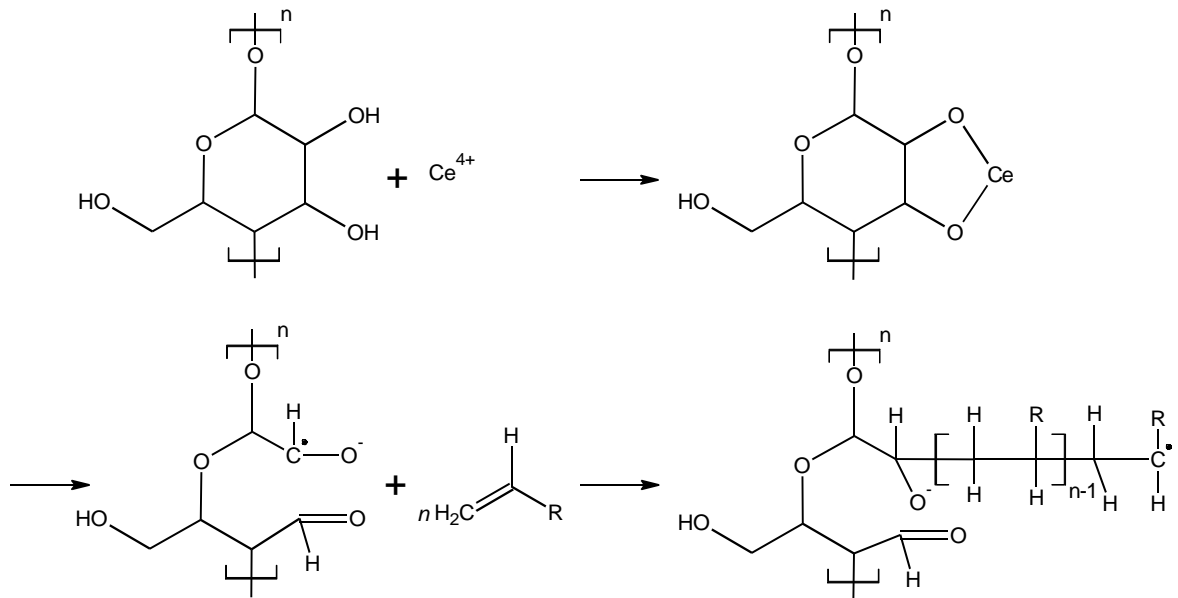
Selluloosamateriaalin pinnan kemiallisen koostumuksen määrittäminen on hankalaa yleisillä analyysimeteodeilla, jotka pohjautuvat koko materiaalin tutkimiseen.³⁹ Eräs pinnan tutkimiseen tarkoitettu menetelmä pohjautuu reagenssihöyryillä tehtävään pintamuokkaukseen, jonka konversioaste ja selektiivisyys ovat korkeita. Östenson *et al.*³⁹ kehittivät tämän menetelmän, jossa analyysimuotona on elektronispektroskopia. Menetelmänsä tutkimuksessa he käyttivät malliyhdisteinä karboksimeetyyliselluloosaa, sellofaania ja puuvillaa. Selluloosamateriaalin pinnan hydroksyyli- ja karbonyyliryhmät substituoidaan kaasutilassa olevalla trifluoroasetanhydridillä (TFAA), trifluoroetanolilla (TFE) tai pentafluorofenyylihydratsiinilla (PFPH) normaalipaineessa. XPS-analyysistä voidaan ryhmän mukaan tunnistaa varmasti erilaisia funktionaalisia ryhmiä niiden ydintason sitoutumisenergiamuutosten perusteella.



Kuva 8.1.2. Trifluoroetanol ja pentafluorofenyylihydratsiini.

Cremonesi⁷⁶ raportoi onnistuneensa oksastamaan akrylonitriiliä ja metyyliakrylaattia kaasufaasista selluloosaan. Hän käytti reaktiossa katalyyttinä ceriumammoniumnitraattia. Selluloosa (DP 1020) upotettiin ensin -2 °C:iseen ceriumammoniumnitraattiliuokseen, suodatettiin ja siirrettiin reaktioastiaan, joka tyhjennettiin ilmasta. Tämän jälkeen monomeerihöyry johdettiin reaktioastiaan. Reagenssiylimäärä uutettiin näytteistä 2 %:sella HCl:n vesiliuoksella. Puolen tunnin reaktion jälkeen metyyliakrylaatin polymeraatioaste

oli 81 % ja akryylinitriilin 31 %. Cremonesi kokeili oksastusta myös metyyliimetakrylaatilla, butyyliimetakrylaatilla, styreenillä, metyyliimetakrylaatin ja styreenin 1:1-seoksella sekä vinyyliaasetaatilla, mutta nämä reaktiot eivät toimineet. Cremonesin ehdottama mekanismi radikaalipolymeraatiolle on esitetty kuvassa 8.1.3.



Kuva 8.1.3. Cremonesin⁷⁶ ehdottama radikaalipolymeraatiomekanismi. Mikäli mekanismi pitää paikkansa, on lopputuotteena oksastettu dialdehydiselluloosa.

8.2. Reagenssihöyry alipaineessa

Alipaineessa tapahtuva reagenssihöyryllä tehtävä selluloosan substituointi perustuu siihen, että reagenssi pakotetaan imulla kulkemaan selluloosan läpi. Selluloosa, esimerkiksi levynä, asetetaan kaasutiiviseen kammioon pari senttimetriä nestemäisen reagenssin yläpuolelle niin, että reagenssi peittyi. Tämän jälkeen selluloosan toiselle puolelle kohdistetaan alipaine, jolloin nestemäinen reagenssi höyrystyy ja joutuu kulkemaan selluloosan läpi päästäkseen tasaamaan alipainetta. Alipainereaktiolla päästää koko selluloosarakenteen sisään, mutta tehokkaan reaktion aikaansaamiseksi on selluloosa syytä aktivoida ensin esimerkiksi turvottamalla.

Berliotz *et al.*⁷⁷ substituivat selluloosaa palmitoyylikloridilla. Lähtömateriaalina he käyttivät meriananaksen (*Halocynthia roretzi*) tuottamia tunikiinihahtuvia ja bakteeriselluloosaa, joka saatiin *nata de coco* -ruo'asta. Molemmat muokattiin aerogeeleiksi, edellinen kylmäkuivauksella vesiliuoksista, jälkimmäinen ylikriittisellä hiilidioksidiuutolla vesi-etanolisuspensiosta. Aerogeelejä säilytettiin 60 °C:isessa uunissa reaktion alkuun asti, jotta ne pysyisivät kuivina. 150 mg selluloosaa asetettiin avoimeen, 1 l vetoiseen astiaan verkolle, jonka alla 1 cm päässä oli 2 ml palmitoyylikloridia. Astia vietiin vakuumiuniin, jossa sitä lämmitettiin 100 mbar alipaineessa, jolloin palmitoyylikloridi höyrystyi ja imeytyi selluloosaan. Vakuumiuniin virtautettiin jatkuvasti tyyppiä hitaalla virtauksella reaktiossa muodostuvan HCl-kaasun poistamiseksi. Reaktion tulokset on esitetty taulukossa 8.2.1. Kumpikin selluloosatyyppi säilytti rakenteensa reaktiossa. Mielenkiintoisena huomiona ryhmä havaitsi, ettei substituutio tapahtunut tasaisesti koko selluloosan rakenteessa, vaan se jakautui pääosin kokonaan substituoituihin osiin ja täysin substituoitumattomiin osiin. Osittain substituoituneita osia oli vain vähän. Tuotteet karakterisoitiin CP-MAS-NMR:llä, SEM:llä ja WAXS:illa.

Taulukko 8.2.1. Aerogeelien substituutio palmitoyylikloridilla alipaineessa⁷⁷

Lämpötila / aika	160 °C / 4 h	170 °C / 4 h	170 °C / 6 h	170 °C/13h	180 °C / 4 h	190 °C/ 2 h
Tunikiinihahtuvat DS	0,15	0,25	0,61	1,17		0,32
Bakteeriselluloosa DS		1,47	2,7		1,8	

8.3. Reagenssihöyry ylipaineessa

Ylipaineessa tehtävässä reaktiossa reagenssihöyry suihkutetaan selluloosarakennetta kohti ja mielellään jopa sen läpi. Normaalipaineeseen verrattuna ylipaineessa tehtävällä reaktiolla voidaan päästä selluloosan pintaa syvemmälle. Kirjallisuudessa onkin raportoitu tuotteita, joissa selluloosa on saatu substituotua miltei kokonaan. Normaalipaineessa tehtävän reaktion tavoin myös ylipaineistettu reaktio on helppo tehdä jatkuvatoimiseksi

syöttämällä selluloosalevy- tai kuitu kaasutiiviin kammion läpi, jossa reagenssisuihku substituoi sen matkalla.

Hyvänä esimerkkinä ylipaineessa reagenssihöyryllä tehtävästä selluloosan muokkauksesta on Blaisin⁷⁸ patentoima jatkuvatoiminen reaktori. Huokoista selluloosalevyä syötetään jatkuvasti ilmatiiviin kammion läpi, jossa altapäin paineella suihkutettava typpihappohöyry nitraa selluloosaa paitsi pinnalta, myös sisältä. Samalla reagenssisuihku toimii tukena selluloosalevyllä sen kulkiessa reaktorin läpi. Reaktiokammion jälkeen nitrattu selluloosa voidaan kuljettaa suoraan puhdistuskammion läpi, joten manuaalisia välivaiheita ei tarvita. Koska reaktioon riittää pelkkä typpihappo usein nitrauksessa käytetyn typpihapporikkihappoyhdistelmän sijaan, ylimääräisen hapon talteenotto on helppoa, mikä vähentää reagenssijätettä. Blaisin patentoimalla laitteistolla selluloosan massa saadaan nousemaan 12-14 %:lla nitrauksen seurauksena.

9. Yhteenveto ja johtopäätökset

Selluloosan muokkausta ja käyttöä tutkitaan laajasti ympäri maailman. Osa tutkimuksesta on tällä hetkellä lähinnä tieteellisen uteliaisuuden täyttämistä, mutta täytyy muistaa, että monet suuret keksinnöt ovat syntyneet vahingossa, ja että hyödyttömältä vaikuttava tutkimus saattaa avata uusia näkökulmia jo tiedossa oleviin asioihin. Toisaalta selluloosajohdannaisten tutkimuksessa merkittävässä roolissa ovat myös suoraan teolliseen hyödyntämiseen tähtäävät tutkimukset. Tässä tutkielmassa esitetyistä menetelmistä suurimman osan tarkoituksena onkin juuri suora teollinen hyödynnettävyys.

Jauhamismenetelmät sopivat pienillä molekyyileillä, joilla reaktiot tapahtuvat helposti, tehtäviin synteeseihin ja niiden etuna on liuotinten jättäminen kokonaan käyttämättä. Sopivilla myllytyypeillä jauhamisprosessista voidaan tehdä jatkuva, mikä lisää selvästi teollista potentiaalia. Käytännössä jauhamisen hyöty näyttäisi kuitenkin jäävän lähinnä selluloosan esikäsitteilyyn, kun tarkoituksena on homogenisoida reaktioalustaa ja rikkoa rakenteita, jotka muuten estäisivät reagenssien vapaan kulun rakenteen kohdeosiin. Riskinä jauhamisessa on, että selluloosan ketjunpituus, jolla on huomattavan tärkeä rooli

selluloosan ominaisuuksissa, laskee käsittelyn seurauksena. Kiinteiden reagenssien käyttäminen selluloosajohdannaisten tuottamisessa sopii parhaiten tieteellisen kuriositeetin luokkaan. Tutkimuksissa on kemiallisten sidosten syntyminen muuten kuin komposiittijohdannaisten muodossa näytetty toteen melko heikosti. Massalisäyksen mittaaminen on analyysimenetelmänä vähintäänkin epävarma. Myös todellinen reaktion saanto on usein alhainen. Täytyy myös muistaa, että selluloosajohdannaisten jauhemaisten muotojen sovellutukset ovat harvassa. Nämä seikat huomioon ottaen selluloosan ja kiinteiden reagenssien välisten reaktioiden tutkimuksella tuskin on todellista teollista tai edes tieteellistä tulevaisuutta.

Selluloosan pintakäsittely nestemäisillä ja kaasumaisilla reagensseilla sen sijaan vaikuttaa varsin lupaavalta tutkimusalalta. Koko selluloosamateriaalin substituomisella on etunsa, mutta monesti juuri puhtaan selluloosaketjun jäykkyys ja kestävyys ovat niitä ominaisuuksia, joita sovellutuksessa halutaan käyttää, esimerkiksi vesitiiviiksi vahvennettuna. Tällöin on huomattavan edullista substituoida vain tuotteen pintaa ja jättää muu materiaali koskemattomaksi, sillä jo ohutkin kerros substituotua selluloosaa voi antaa halutun ominaisuuden, kuten vesitiiviuden.⁷⁹ Sekä kaasumaisilla että nestemäisillä reagensseilla pintakäsittelyreaktiosta voidaan helposti tehdä jatkuvatoiminen, mikä lisää huomattavasti teollista potentiaalia.

Kaasumaisten reagenssien etuna on hyvä kierrätettävyys ja mahdollisuus käsitellä huokoista selluloosamateriaalia myös pintaa syvemmillä. Käytettävästä kaasunpaineesta riippuen reaktio voidaan jättää joko aivan selluloosan pinnalle tai säädellä substituoidun kerroksen syvyyttä. Jälkimmäinen vaihtoehto tosin vaatii vielä tutkimuksia, jotta substituoidun pinnan syvyyttä voidaan arvioida ilman, että jokainen reaktio täytyy optimoida erikseen. Se on myös herkkä materiaalin vaihteluille, joten substituotavan selluloosamateriaalin tulee olla tasalaatuista. Kaasumaisten reagenssien heikkoutena ovat kuitenkin helposti käytettävien reagenssien rajallisuus ja tutkimuksen laitteistovaatimukset. Kaasukehässä tehtävät reaktiot, erityisesti yli- tai alipaineessa tehtävät, vaativat soveltuvan laitteiston, jonka tulee kestää reagenssien mahdollisesti aiheuttamaa korroosiota. Selluloosan muokkauksessa usein käytetyt rasvahappokloridit vaativat höyrystyäkseen korkeita lämpötiloja hiiliketjun pidentyessä. Jossakin vaiheessa saavutetaan se raja, jossa

nämä lämpötilat aiheuttavat selluloosalle rakenteellisia vahinkoja.

Nestemäisillä reagensseilla tehtävien reaktioiden suurimpana etuna on laaja reagenssikirjo. Suurin osa selluloosan pintamuokkauksessa käytettävistä reagensseista on huoneenlämmössä nestemäisiä tai ainakin kohtuullisella lämmittämällä nestemäiseksi saatettavia. Lisäksi nestemäisten reagenssien käyttö ei vaadi erikoislaitteistoa, joten niiden tutkiminen on käytännöllistä tyypillisessä kemian laboratoriossa. Kaasumaisiin reagensseihin verrattuna nestemäisten reagenssien heikkoutena on kuitenkin se, ettei niillä päästä substituimaan selluloosaa pintaa syvemältä, kun selluloosa on kiinteässä muodossa. Toisaalta nestemäisten reagenssien käyttö on reaktiivisuuden kannalta huomattavasti tehokkaampaa selluloosan ollessa liuotettuna kuin kiinteänä. Nestemäisten reagenssien käytön tutkimus keskittyneekin lähitulevaisuudessa liuotetun selluloosan muokkaamiseen, vaikka kiinteän selluloosan muokkaamisella olisi enemmän teollista potentiaalia.

Selluloosan substituutioreaktioiden tehostaminen ultraviolettisäteilyä voimakkaammilla säteilylajeilla ei vaikuta varteenotettavalta vaihtoehdolta. Vaikka säteilyokkastusta on tutkittu syvällisesti 1950-luvulta lähtien, vain harva menetelmä on päätenyt teolliseksi prosessiksi asti.⁸⁰ UV-säteilyllä voidaan tarjota reaktioon tarvittavaa energiaa, mutta hyvin rajoitetulle määrällä substituentteja. Sitä voidaan silti käyttää selluloosan esikäsittelyssä, mutta käsittelyn todellinen hyöty vaikuttaa vähäiseltä. Gammasäteilyä on tutkittu vakavasti esikäsittely- ja reaktion tehostamismuotona, mutta jo pieninä annoksina se aiheuttaa voimakasta selluloosaketjun dissosiaatiota, joten reaktion apuneuvona gammasäteilyn hyöty on erittäin kyseenalainen. Säteilytystutkimus antaa kuitenkin arvokasta tietoa selluloosan hajoamismekanismeista ja mahdollistaa tulevat selluloosajohdannaiset, jotka kestävät säteilyä paremmin. Tutkimus ei siis ole mennyt hukkaan, mutta sen painopiste on ollut väärin valittu.

Kylmäplasma-avusteiset reaktiot vaikuttavat lupaavilta selluloosamateriaalin pinnan muokkauksessa, mutta käsittelyn saattaminen teolliseen mittakaavaan saattaa tuottaa ongelmia. Tutkimukset kaipaisivat kvantitatiivisempaa tulosten analysointia.

Todellisten uusien selluloosajohdannaisten luomisessa ja sitä myöten tutkimuksessa selluloosan substituutioreaktiot keskittyvät helposti liuotettuun tilaan ja nestemäisiin reagensseihin, koska kiinteässä tilassa ei substituutioastetta käytännön rajoitteiden vuoksi saada nostettua 3,0:aan nestemäisillä eikä kaasumaisilla reagensseilla. Kiinteän selluloosan pintamuokkauksen tutkimukseen on kuitenkin syytä panostaa, sillä pelkällä pintasubstituutiolla ja sitä myöten pienellä vaivalla voidaan selluloosamateriaalille antaa hyödyllisiä ominaisuuksia, kuten vedenpitävyyttä ja UV-säteilyn kestävyyttä. Selluloosapintaa on nimittäin usean tyyppisissä tuotteissa: paperissa, pahvissa, puisissa esineissä ja tekstiileissä.

II KOKEELLINEN OSA

Selluloosan asylointireaktion kontrollointi ionisissa nesteissä ja liuotinsysteemeissä

1. Johdanto

Selluloosan homogeeninen muokkaus on ollut laajan tutkimuksen kohteena ympäri maailmaa. Uusia substituentteja on liitetty selluloosan sokerirenkaaseen ennen kaikkea eetteri- ja esterisidoksilla. Substituenttien joukossa on paitsi yksinkertaisia, suoria rasvahappoketjuja, myös eksoottisempia rengasrakenteita. Samanlaisia substituentteja voidaan liittää selluloosaan usean eri reagenssin kautta, esimerkiksi happokloridilla, happoanhydridillä tai erilaisten aktivointireaktioiden kautta. Paitsi eri reagensseilla, reaktioita on tutkittu myös erilaisissa liuottimissa, viime aikoina erityisesti ionisissa liuottimissa. Usein ensimmäinen onnistunut johdos on tuotettu DMAc/LiCl-liuotinsysteemissä, mutta pian sen jälkeen se on julkaistu ”uutena” tuotteena myös eri ionisissa nesteissä.

Tutkimus vaikuttaa keskittyneen uusien substituenttien ja ionisten liuotinten käyttöön. Joidenkin yleisimpien liuotinten kohdalla, kuten DMAc/LiCl:n ja imidatsoliumhalidien tapauksessa, selluloosan liukenemisprosessia on tutkittu tarkasti ja tarjottu erilaisia teorioita siitä, miksi liukeneminen tapahtuu ja miksi jokin liuotin toimii reaktioissa paremmin kuin toinen. Erityisesti happokloridireaktioiden yhteydessä muodostuvan HCl:n sitomiseen käytettyjä emäksiä on myös vertailtu; joidenkin näistä uskotaan jopa katalysoivan substituutioprosessia, joskin tulokset saattavat olla ristiriitaisia jopa saman tutkimusryhmän julkaisuissa. Tuntuu luonnolliselta, että reaktioiden tarkkaa parametrisaatiota olisi myös tutkittu, mutta kirjallisuustutkimuksen perusteella tulokset tästä on pidetty omana tietona.

Syinä tietojen julkaisematta jättämiseen voi olla yritys säilyttää tietotaitoetu muihin tutkimusryhmiin nähden tai pyrkimys tuoda omaa tutkimusta paremmin esille, kun vähemmän onnistuneita tuloksia ei julkaista. Oli syy mikä tahansa, selkeää tutkimusta eri reaktioparametrien vaikutuksesta paitsi substituutioreaktion etenemiseen, myös selluloosaketjun degradaatioon reaktion aikana ei ole julkaistu.

Monesti onnistumisen mittarina käytetään mahdollisimman korkean substituutioasteen saavuttamista mahdollisimman vaivatta, mutta asia ei oikeastaan ole niin yksioikoinen.

Korkeiden substituutioasteiden lisäksi myös hyvin matalan substituutioasteen selluloosajohdannaisille on löydetty käyttöä, ja sovelluksen hienossäätämiseksi juuri halutun substituutioasteen saavuttaminen olisi tärkeää. Toki jokaisen halutun johdannaisen kohdalla voidaan reaktio parametrisoida juuri sopivaksi yrityksen ja erehdyksen kautta, mutta työläiden puhdistusprosessien takia tämä vie tuhattomasti aikaa. Substituutioasteen lisäksi tuotteen ominaisuuksiin vaikuttaa voimakkaasti selluloosaketjun pituus, joka monessa julkaisussa on jätetty kokonaan tutkimatta tai ainakin raportoimatta, joten sitäkin pitäisi pystyä kontrolloimaan.

Jotta jokaisen tuotteen kohdalla ei tarvitsisi tehdä viikkojen tutkimustyötä haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi, olisi tutkimuksen ja teollisten sovellusten kannalta hyödyllistä, että eri parametrien, kuten reagenssimäärän, käytetyn emäksen laadun ja määrän sekä reaktioliuoksen konsentraation, vaikutuksesta lopputulokseen olisi jonkinlaista osviittaa jo ennen tutkimuksen aloittamista. Kansainvälisissä tiedejulkaisuissa esiintyvissä reaktioissa on yleensä ollut niin vähän mittapisteitä, ettei niiden perusteella voi edes arvailla, vaikuttaako esimerkiksi emäksen määrä reaktioon siten, että substituutioastetta voitaisiin ennustaa jonkinlaisen matemaattisen mallin mukaan. Ideaalisessa tapauksessa korrelaatio olisi tietysti ensimmäisen asteen yhtälön muodossa, mutta monimutkaisempikin malli jouduttaisiin tutkimusta, jos sellainen olisi.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli parametrisoida mikrokiteisen selluloosan asylointireaktiota heksanoyylikloridilla. Tavoitteena oli paitsi selvittää, voitaisiinko edellä mainittua korrelaatiota ennustaa, myös vertailla eri liuotinten ja emäksien vaikutusta samoja reaktioparametreja käyttäen.

Erityisesti happoklorideja käytettäessä reaktioseokseen lisätään usein emästä neutraloimaan reaktiossa muodostuvaa HCl:a. GPC-tutkimuksissa on kuitenkin havaittu, että suurin osa muodostuneesta HCl:sta poistuu reaktioseoksesta, jos minkäänlaista emästä ei käytetä. Itse asiassa emäksen käyttö saattaa johtaa jopa 30-kertaiseen selluloosaketjun degradaatioon emäksettömään reaktioon verrattuna.⁸¹ Pyridiiniä käytettäessä tämä selittyy happaman pyridiinihydrokloridin muodostumisella. On myös huomattava, että emäksen käyttö saattaa johtaa erilaisiin tuotejakaumiin ja liukoisuuksiin kuin

emäksettömät reaktiot.⁸² Toisaalta emäksen, kuten pyridiinin käyttö voi johtaa korkeampiin substituutioasteisiin muodostaessaan reaktiivisia välituotteita,⁸³ kuten 2-furoylylikloridilla tehtyjen selluloosafuroaattien^{84,85} ja etikkahappoanhydridillä tehtyjen selluloosa-asettaattien⁸⁶ tapauksessa.

Joskus emäksen lisäys voi olla tärkeää ihan siksi, että sen avulla saadaan tuotteiden mekaanisia ominaisuuksia muokattua halutun laisiksi, esimerkiksi ohuita selluloosaesterikalvoja tuottaessa.⁸³

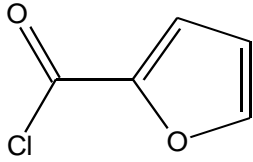
Reaktioajan suhteen jokaisella reaktiolla on tietty raja, jonka jälkeen ajan pidentäminen ei merkittävästi vaikuta reaktion etenemiseen. Esimerkiksi Ass *et al.*⁸⁷ havaitsivat selluloosaa DMSO/TBAF-liuoksessa asetyloidessaan, ettei reaktioajan pidentämisestä yli kolmen tunnin ole mitään hyötyä. Substituutioasteen kasvaessa tapahtuu streeristä ruuhkautumista, kun selluloosaan jo kiinnittyneet substituentit tukkivat uusien substituenttien pääsyä reaktiivisiin kohtiin. Tämän takia korkean substituutioasteen omaavien tuotteiden tuottaminen on haastavaa erityisesti yritettäessä liittää selluloosaan valmiita polymeeriketjuja.⁸⁸

Selluloosatuotteen värimuutos saattaa johtua furaanityyppisten rakenteiden muodostumisesta DMAc:n ja selluloosan pelkistävien pääteryhmien välillä.⁸⁹

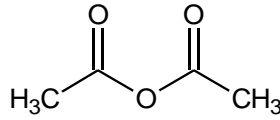
Tutkimusreagenssiksi valittiin lyhytketjuinen rasvahappokloridi, heksanoyylikloridi, koska sen on aiemmissa kokeiluissa todettu toimivan hyvin selluloosan muokkauksessa ja lyhytketjuisena se on kohtuullisen reaktiivinen. Selluloosan alifaattisia happoestereitä pidetään potentiaalisesti biohajoavina, sillä esterisidos ja selluloosan O-glukosididos ovat entsymaattisesti labiileja.⁸³ Tällaisille biohajoaville materiaaleille on kysyntää petrolipohjaisten tuotteiden korvaajina.⁹⁰

Tämän tutkimuksen tarkoitus voidaan kiteyttää hyvin Klemm *et al.*³ sanoin: ”Uusien, mahdollisesti parempien tuotteiden, jotka on tuotettu viimeisimpien, ympäristön kanssa sopusoinnussa olevien teknologioiden avulla, kehittäminen voidaan toteuttaa ainoastaan ymmärtämällä läpikotaisin rakenteen muodostumisprosessi ja tuotanto-olosuhteiden,

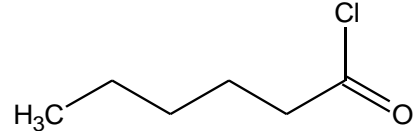
rakenteiden ja ominaisuuksien välinen yhteys.” Lisäksi Fidale *et al.*⁹¹ sanoin: ”Yhtä tärkeää kuin selvittää optimaaliset reaktio-olosuhteet, joilla saadaan substituutioasteeksi 3, on tieto siitä, voidaanko mikä tahansa substituutioaste saavuttaa toistettavasti.”



2-furoyylikloridi



etikkahappoanhydridi



heksanoyylikloridi

Kuva 1.1. Selluloosan muokkauksessa käytettyjä reagensseja

2. Selluloosan liuotus

Selluloosa on D-glukoosimonomeereista koostuva, suoraketjuinen luonnonpolymeeri. Kasvit biosyntetisoivat sitä kantaviksi rakenteikseen esimerkiksi solukalvoihin. Tärkein selluloosan lähde on puu, sillä lajista riippuen noin 50-90 % puun massasta on selluloosaa. Myös jotkin bakteerit ja vaippaeläimet tuottavat pitkäketjuista selluloosaa.

Selluloosalle on ominaista hyvin jäykkä rakenne, joka johtuu sen ketjun sisäisestä ja ketjujen välisestä, voimakkaasta vetysidosverkostosta. Samasta syystä selluloosan liuotus on huomattavan hankalaa. Vaikka selluloosa on useimpien luonnonpolymeerien tavoin hyvin hydrofiilinen hydroksyyliyhmiensä ansiosta,⁹⁰ sen tiivis ja supramolekulaarisesti järjestäytynyt rakenne estää liuotinmolekyylejä pääsemästä ketjujen väliin luomaan solvaatiokehää.⁹² Liuotinten täytyykin ensin rikkoa intermolekulaarinen vetysidosverkosto ja vasta sitten varsinaisesti liottaa selluloosamolekyylit.⁹³ Liuotusprosessi saattaa alkaa liuottimen diffuusiolla selluloosaketjujen väliin ja vasta sitten hajottamalla vetysidosverkostoa.⁹⁴ Eräs liuostilassa olevan selluloosan muokkaamisen haasteista onkin se, että hydrofobisen substituentin kannalta hyvä liuotin on hydrofiiliselle selluloosan rungolle huono liuotin.⁹⁵

Selluloosan liuotus on sen hydrofiilisyyden vuoksi hyvin herkkä vedelle.³⁰ Jo suhteellisen pienet määrät vettä liuotimessa voivat estää liuotustapahtuman. Toisaalta vesikerkyys on myös hyödyksi, sillä selluloosan regenerointi monista liuottimista onnistuu helposti

sekoittamalla liuos veteen. Regeneroidun selluloosan makroskooppinen rakenne vaihtelee sen mukaan, miten selluloosaliuos pääsee kosketuksiin regenerointiliuottimen kanssa.⁴ Homogeenisen tuotteen saamiseksi onkin tärkeää, että selluloosa on ollut täysin liuenneena.⁹⁶

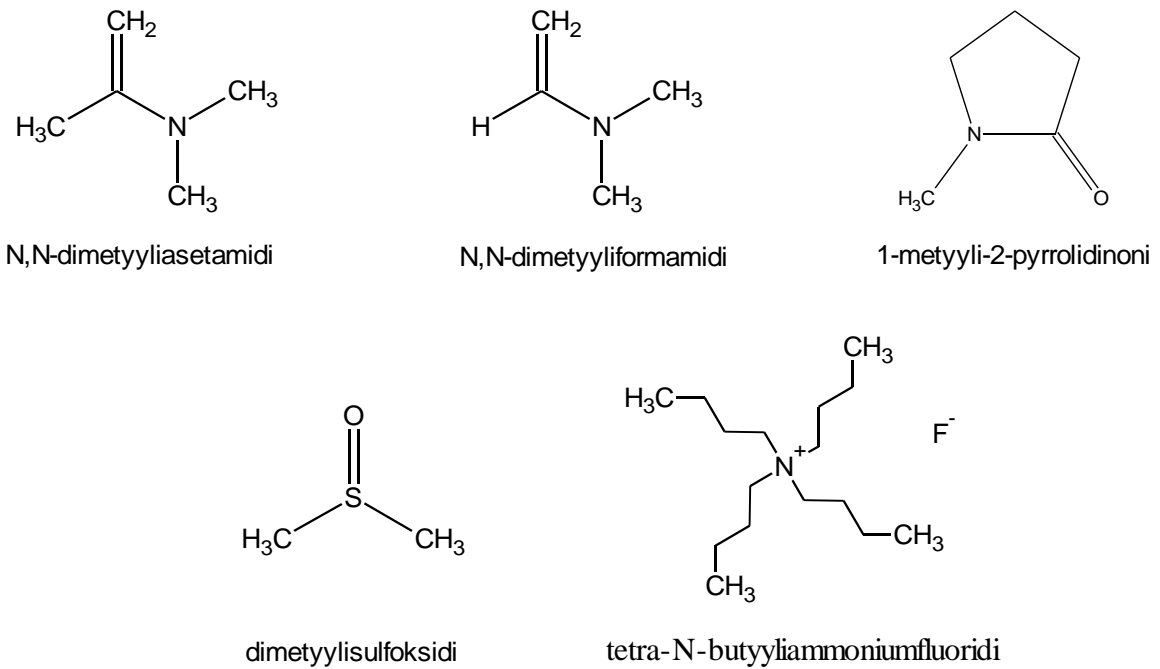
Perinteisesti selluloosaa on liuotettu erilaisilla liuotinsysteemeillä, kuten DMAc/LiCl-yhdistelmällä. Uudempia selluloosaliuottimia ovat jotkin ioniset nesteet. Erityisen suosittuja ovat pyridiini- ja imidatsolipohjaiset nesteet, joissa usein melko yksinkertainen anioni, esimerkiksi kloridi-ioni. Akateemisessa maailmassa huomattavan kiinnostuksen kohteena olevat ioniset nesteet eivät ole vielä edenneet teollisuuskäyttöön korkean hintansa vuoksi. Ionisten nesteiden kierrätyksen on oltava tehokasta, jotta ne olisivat taloudellisesti kilpailukykyisiä teollisissa prosesseissa. Tästä huolimatta ionisia nesteitä pidetään lupaavina liuottimina, sillä ne ovat haihtumattomia ja yleensä värittömiä, niitä on tarjolla laaja kirjo, osa kaupallisestikin, ja ne taipuvat moneen synteettiseen tarkoitukseen.⁹⁷

2.1. Liuotinsysteemit

Akateemisessa tutkimuksessa hyvin suosittu liuotinsysteemi on N,N-dimetyyliasetamidin (Kuva 2.1.1.) ja litiumkloridin seos (DMAc/LiCl). Sen liuotusmekanismista ei ole varmaa tietoa, mutta on epäilty kloridi-ionien rikkovan vetysidosverkoston, jolloin DMAc pääsee tunkeutumaan ketjujen väliin. Toinen suosittu liuotinsysteemi on dimetyylisulfoksidin ja tetra-N-butyylimmoniumfluoridin seos (DMSO/TBAF). Liuotusmekanismi on oletettavasti saman tyyppinen kuin DMAc/LiCl-systeemissä.

Liuotinsysteemeissä sekä liuottimen että apuliuottimen rakenteet ovat ilmeisen tärkeitä. Tutkimuksissa N,N-dimetyyliasetamidi ja 1-metyyli-2-pyrrolidinoni (Kuva 2.1.1.) liuottivat selluloosan litiumkloridin kanssa, mutta N,N-dimetyyliformadilla (Kuva 2.1.1.) liuotus ei onnistunut, vaikka sen rakenne on saman tyyppinen kuin kahden edellä mainitun liuottimen. Litiumnitraatti, -sulfaatti, -jodidi ja -bromidi eivät toimineet apuliuottimena, eivätkä myöskään natrium-, kalium-, barium-, kalsium- ja sinkkikloridi.⁹⁸ Kloridi-ioni on yksi yleisimmin käytetyistä anioista niin liuosysteemeissä kuin ionisissa nesteissä, mutta

vaikka useita erilaisia kloridi-selluloosavaikutusmekanismeja on esitetty, ei yhtäkään näistä ole vielä pystytty todistamaan.⁹⁰



Kuva 2.1.1. Liuotinsysteemien osia

Liuotinsysteemeissä apuliuotinta, kuten litiumkloridia, tulee olla riittävä määrä, jotta selluloosa liukenisi. Tämä viittaa siihen, ettei apuliuotin vain avaa vetysidosverkostoa, vaan myös kiinnittyy selluloosaketjuun estäen vetysidoksia muodustumasta uudelleen.

2.1.1. DMAc/LiCl

Litiumkloridin ja N,N-dimetyyliasetamidin muodostama liuotinsysteemi ei riko selluloosan ketjua, jos seoksen lämpötila pidetään riittävän matalana, alle 70 °C:ssa.^{98,99} Tällöin kuitenkin vaaditaan pitkä liuotusaika, mikä sopii analytiikkaan, muttei tehokkaaseen synteisiin. Jo 85 °C:een lämpötilassa selluloosan molekyylipaino alkaa laskea huomattavasti. Ketjun degradaatio voimistuu lämpötilan ja LiCl:n määrän kasvaessa.⁸⁹

Selluloosan degradaatio DMAc/LiCl-liuoksessa johtuu kahdesta erillisestä kemiallisesta prosessista. Ensimmäinen, hitaampi on DMAc:n kondensaatiotuotteen, N,N-dimetyyliasetoasetamidin, aiheuttama terminen degradaatio ketjun päässä. Toinen,

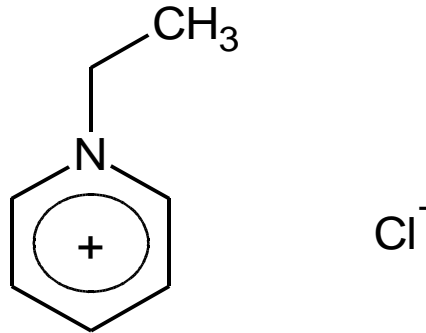
nopeampi mekanismi on N,N-dimetyyliketeniumionien, erittäin reaktiivisten elektrofiilien, aiheuttama ketjun katkeaminen sattumanvaraisissa kohdissa selluloosaketjua, mutta se nousee merkittävään rooliin vasta lämpötilan noustessa oli 80 °C:een.⁸⁹

DMAc/LiCl-systeemin liuotusvaikutus perustuu siihen, että DMAc kompleksoi apuliuottimen litiumionit, jolloin kloridi-ionit vapautuvat rikkomaan selluloosan vetysidosverkostoa. Vetysidosverkostonsa rikkouduttua selluloosa pääsee liukenemaan DMAc:iin. DMAc/LiCl-systeemissä liuotettua selluloosaa on tyypillisesti 10 m.-%.⁹³

2.2. Ioniset nesteet

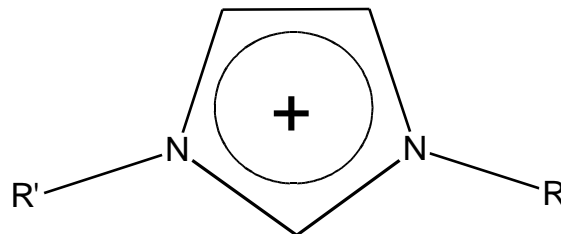
Ionisilla nesteillä (IL, ionic liquid) tarkoitetaan ionisia yhdisteitä eli suoloja, jotka ovat nestemäisiä alle 100 °C:n lämpötiloissa.¹⁰⁰ Määritelmä ei kuitenkaan ole aivan yksiselitteinen, vaan myös sellaisia suoloja, joiden sulamispiste on hieman 100 °C:n yläpuolella, saatetaan kutsua ionisiksi nesteiksi. Usein puhutaan myös huoneenlämpötilan ionisista nesteistä (RTIL, room temperature ionic liquid), joiden sulamispiste on huoneenlämpötilan alapuolella. Ionisista nesteistä matalassa lämpötilassa sulavia tekevät käytettyjen ionien suuri koko ja rakenteellinen joustavuus, jotka johtavat pieniin hilaentalpuihin ja suuriin, sulamista suosiviin entropiamuutoksiin.¹⁰¹

Ensimmäinen julkaistu tapaus, jossa selluloosaa liuotettiin ionisilla nesteillä, on Charles Graenacherin patenti¹⁰² vuodelta 1934. Graenacherin menetelmä käytti N-etyylipyridiniumkloridia (Kuva 2.2.1.), mutta se kärsi suolan korkeasta sulamislämpötilasta (118-120 °C).¹⁰⁰ Selluloosan liuotus ionisilla nesteillä lähti todella käyntiin vasta 2000-luvulla, kun useat tutkimusryhmät alkoivat käyttää imidatsoli- ja pyridiinipohjaisia ionisia nesteitä. Erityisesti monet imidatsolipohjaiset ioniset nesteet ovat huoneenlämmössä nestemäisiä, mikä periaatteessa mahdollistaa työskentelyn matalissa lämpötiloissa. Kuitenkin ionisille nesteille on ominaista korkea viskositeetti, minkä takia niitä joudutaan yleensä lämmittämään 60-80 °C:eseen. Ionisen nesteen selluloosan liuotuskyvyn kannalta onkin olennaisia parametrejä ovatkin ionisen nesteen sulamispiste ja viskositeetti.⁹⁰



Kuva 2.2.1. N-etyylipyridiniumkloridi

Ionisten nesteiden viskositeetti johtuu ainakin osittain niiden osasten vahvasta sitoutumisesta toisiinsa. Puhtaiden 1,3-dialkyyli-imidatsoliumtyyppisten ionisten nesteiden on havaittu muodostavan hyvin järjestäytyneitä, vetysitoutuneita, polymeerisiä supramolekyylejä,^{4,103} joiden supramolekulaarinen järjestäytyminen säilyy osittain myös silloin, kun niihin sekoitetaan muita aineita.¹⁰³ Haluttaessa tuottaa matalan sulamispisteen omaava ioninen neste, epäsymmetrinen 1,3-dialkyyli-imidatsoliumkationi (Kuva 2.2.2.) on hyvä osa rakenteelle anionista riippumatta.⁹⁷ Ioniseen nesteeseen lisättävät molekyylit rikkovat osaltaan vetysidosverkostoa ja joissakin tapauksissa myös luovat ioniseen nesteeseen nanorakenteita, joissa on polaaraisia ja polaarittomia alueita.¹⁰³



Kuva 2.2.2. 1,3-dialkyyli-imidatsoliumkationi

Korkea lämpötila vähentää viskositeettia, jolloin ionisen nesteen sekoitus onnistuu magneettisekoittajalla. Selluloosan liuottaminen ioniseen nesteeseen nostaa nopeasti liuoksen viskositeettia, joten magneettisekoittajaa käyttäessä liuoksen konsentraatio täytyy pitää alle 5 %:ssa. Korkeammassa konsentraatioissa mekaanisen sekoittajan käyttö on tarpeen. Tällöinkin liuoksen viskositeettia voidaan vähentää lämpötilaa korottamalla, mutta jo yli 100 °C:een lämpötila yhdessä ionisen liuottimen kanssa aiheuttaa selluloosaketjun

degradaatiota. Tätä on syytä välttää, sillä usein jo pelkkä selluloosan liuottaminen ioniseen liuottimeen laskee selvästi selluloosan polymeraatioastetta.

Korkeaviskotoisessa liuoksessa selluloosamolekyylit eivät pääse liikkumaan yhtä vapaasti kuin matalaviskotoisessa, mikä osaltaan vähentää niiden reaktiivisuutta. Polymeerien liikkuvuus paranee paitsi konsentraation pienentyessä, myös polymeeriketjujen lyhentyessä. Joissakin voimakkaasti selluloosaa hajottavissa ionisissa nesteissä tehtyjen selluloosasynteisien korkeat substituutioasteet saattavatkin osittain selittyä juuri selluloosan degradaation aiheuttamalla paremmalla reaktiivisuudella. Huomattavan usein julkaisuissa on keskitytty vain substituutioasteen määrittämiseen ja joko vain jätetty raportoimatta polymeraatioasteen muutos tai jopa jätetty se kokonaan tutkimatta. Tätä tutkimusta varten tehdyssä kirjallisuuskatsauksessa erilaisten reaktioparametrien vaikutuksesta ketjun degradaatioon ei saatu selvyttä, sillä sitä ei ilmeisesti ole systemaattisesti tutkittu edes siinä määrin kuin niiden vaikutusta substituutioasteeseen.

Kenneth R. Seddonin¹⁰⁴ mukaan ionisten liuosten tutkimus kärsii tällä hetkellä paljon turhista julkaisuista. Tutkimusryhmät ympäri maailman kokeilevat jotakin uutta ionista nestettä ja raportoivat tunnetun reaktion toimivuudesta siinä.¹⁰⁴ Monia näistä ”uusista” reaktioista parentoidaan, vaikkei niissä sinänsä ole muuta uutta kuin liuotin.¹⁰⁵ Selluloosareaktioiden suhteen ongelmana on pikemminkin se, ettei vertailevaa tutkimusta eri ionisten liuotinten vaikutuksesta reaktioihin ole julkaistu. Tutkimusryhmät ovat yleensä keskittyneet yhden tai muutaman ionisen nesteen käyttöön ja pyrkivät todistelemaan sen paremmuutta muihin ionisiin nesteisiin nähden pyrkimällä tuottamaan mahdollisimman korkean substituutioasteen selluloosajohdannaisia. Tällöin polymeraatioaste jää usein tutkimatta tai julkaisematta.

Ionisista nesteistä toivotaan akateemisen tiedon lisäksi kustannustehokasta ja vähäsaasteista vaihtoehtoa teollisuusprosesseihin. Ionisten nesteiden ominaisuutta vihreinä liuottimina on perusteltu muun muassa kierrätettävyydellä ja sillä, etteivät ne ole akuutisti toksisia, vaikka kaikkea nestettä ei saataisikaan kierrätettyä. Toksisuuden olemattomuus perustuu lähinnä oletuksiin, ja sitä onkin kyseenalaistettu viimeaikaisissa tutkimuksissa.^{105,106} Ionisten nesteiden on huomattu olevan toksisempia kuin monen

perinteisen liuottimen vesistöissä¹⁰⁵ ja bakteereille¹⁰⁰. Toksisuuden kannalta oleellisinta ionisessa nesteessä on kationin rakenne, erityisesti jos siinä on pitkiä alkyylisivuketjuja.¹⁰⁶ Toisaalta ionisten nesteiden vaarallisuutta vähentää niiden höyrynpaineen puute, minkä johdosta niiden joutumisen ympäristöön täytyy tapahtua vuodon kautta.¹⁰⁰ Ionisten nesteiden ”vihreyttä” olisikin hyvä arvioida koko sen prosessin ”vihreytenä”, jossa ionista nestettä käytetään.¹⁰⁷

Myöskään kierrätettävyys ei ole yksiselitteinen asia. Tutkimukset ovat osoittaneet, että ioniset nesteet toimivat luotettavana reaktioalustana useiden puhdistus-reaktiosykliden jälkeenkin, mutta nesteen puhdistus on niin työlästä ja aikaa vievää, ettei se tällä hetkellä ole taloudellisesti järkevää. Reaktiosta riippuen puhdistus ei välttämättä ole edes mahdollista. Toisaalta, mikäli puhdistus onnistuu, on tutkimuksissa havaittu kierrätetyn ionisen nesteen olevan yhtä hyvä reaktioalusta kuin vasta syntetisoitu.¹⁰⁸

Huoneenlämmössä nestemäisinä olevien ionisten nesteiden on havaittu olevan parhaimmillaan yhtä selektiivisiä kuin perinteisillä liuottimilla -78 °C:ssa tehdyillä reaktioilla. Onkin siis väärin ajatella, että yhdessä ionisessa nesteessä tehty reaktio toimisi samalla tavalla kaikissa muissakin ionisissa nesteissä. Ionisten nesteiden nukleofiilisyyteen vaikuttavat olennaisesti sekä anionin että kationin rakenne, mutta liuotusominaisuuksien kannalta olennaisempaa on kationin rakenne.⁴

Ionisten nesteiden teollisen käytön suurimpia ongelmia on lähtöaineiden korkea hinta, jonka takia samaa liuotinta tulisi pystyä käyttämään yli kymmenen kertaa, jotta raaka-ainekustannuksissa päästäisiin perinteisten orgaanisten liuotinten tasolle. Oman lisänsä kustannuksiin tuo myös ionisten nesteiden synteesiprosessi. Yksinkertaisimmillaan synteesi tapahtuu sekoittamalla lähtöaineita keskenään riittävän korkeassa lämpötilassa ja sen jälkeen haihduttamalla reagoimattomat lähtöaineet pois tuotteesta. Hyvä esimerkki yksinkertaisesta synteesistä on tässäkin työssä käytetty [mmim]Me₂PO₄, jossa tuotteen puhdistuksen pitäisi onnistua haihduttamalla lähtöaineet 160 °C:isessä öljyhauteessa ja vakuumissa.¹⁰⁹ Korkea lämpötila on tarpeen, koska kummankin lähtöaineen kiehumispiste on yli 190 °C. Käytännössä puhdistuksessa käytetty korkea lämpötila kuitenkin hajottaa joko ionista nestettä tai lähtöaineita aiheuttaen liuoksen tummumisen jopa miltei mustaksi.

Useimmiten puhdistus ei kuitenkaan ole edes julkaistujen ohjeiden mukaan näin helppoa, vaan se vaatii useita puhdistussyklejä esimerkiksi aktiivihieillä, silikalla tai aluminalla. Jotkin ioniset nesteet, kuten [amim]Cl ovat myös valoherkkiä. Joissakin tapauksissa valoherkkyyden saattavat aiheuttaa ionisessa nesteessä olevat lähtöainejäämät.

Useissa julkaisuissa puhtaiden ionisten nesteiden raportoidaan olevan vaaleanruskeita tai keltaisia. Monesti ionisissa nesteissä ei kuitenkaan ole kromoforia, joilloin niiden pitäisi puhtaina olla värittömiä.¹¹⁰ Jo niin pienet epäpuhtausmäärät, ettei niitä näe NMR-spektristä, saattavat aiheuttaa värillisyyden. Värillisyyys itsessään ei ole ongelmallista, mutta sen osoittamalla epäpuhtaudella saattaa olla merkittävä vaikutus ionisen nesteen käyttäytymiseen. Esimerkiksi [amim]Cl:a pidetään yleisesti huoneenlämmössä nestemäisenä ja väriltään keltaisena (Kuva 2.2.3.). Hyvin puhtaana se kuitenkin kiteytyy spontaanisti huoneenlämmössä ja on väritön. Ionisten nesteiden puhdistus on työlästä ja aikaavievää, minkä johdosta eri julkaisujen välillä tiettyjen ionisten nesteiden fysikokemiallissa ominaisuuksissa on eroja.¹⁰⁰



Kuva 2.2.3. 1-allyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridia kuivamassa pyöryhaiduttimessa synteessin jäljiltä. Voimakkaan keltainen väri johtuu lähtöainejäämistä.

Monen ionisen nesteen synteesi ei kuitenkaan ole pelkästään yhden reaktion takana. Sen sijaan synteessissä saattaa reaktiivisuuden vuoksi olla tarpeen anioninvaihto, mikä käytännössä tarkoittaa ainakin yhtä välivaihetta reaktioon lisäten huomattavasti raaka-ainekustannuksia ja vaikeuttaen puhdistusta. Esimerkiksi vuonna 2009 1-butyyl-3-metyyli-imidatsoliumkloridin kauppahinta oli 13-kertainen 8 % DMAc/LiCl -seokseen verrattuna.⁹¹

Ionisen nesteen puhtauden arvioiminen NMR-spektrometrisesti saattaa olla harhaan johtavaa. Alle 1 %:n määrät epäpuhtautta eivät välttämättä erotu taustakohinasta, jolloin siisti NMR-spektri ei olekaan tae puhtaasta tuotteesta.¹¹¹ Usein lähtöaineiden signaalit ovat myös hyvin lähellä tuotteen signaaleja, jolloin epäpuhtaudet jäävät tuotteen peittoon. Ionisen nesteen voimakas väri on usein selkeä merkki epäpuhtauksista, mutta tarkemmaksi analyysimenetelmäksi on ehdotettu UV-spektrometriaa, sillä siinä pienetkin epäpuhtaudet näkyvät voimakkaana signaalina. Epäpuhtaudet tulevat yleensä lähtöaineista ja mahdollisesti synteessissä käytetyistä orgaanisista liuottimista. Periaatteessa näiden epäpuhtauksien poistamisen pitäisi olla helppoa vakuumilla,¹¹² mutta käytännössä puhdistus ei aina ole niin helppoa. Aktiivihieillä voidaan usein parantaa ionisen nesteen läpinäkyvyyttä näkyvän valon aallonpituuksilla, mutta ultraviolettivalon aallonpituuksille puhdistusteho ei yllä.¹¹¹

Oma kysymyksensä on se, onko liuottimena ja reaktiomediana käytetyn ionisen nesteen puhtaudella juurikaan merkitystä.¹¹¹ Sopivat epäpuhtaudet saattavat vaikuttaa haluttuun reaktioon tai aiheuttaa sivureaktioita. Myös ionisen nesteen liuotinominaisuudet ja viskositeetti saattavat muuttua epäpuhtauksien myötä. Toisaalta selluloosa on polymeeri, joten kaikkia epäpuhtauksia ei siitä pysty puhdistamaan edes ideaalitapauksessa. Teollisessa käytössä riittävän puhtauden ja kustannustehokkuuden välinen tasapaino on myös löydettävä.

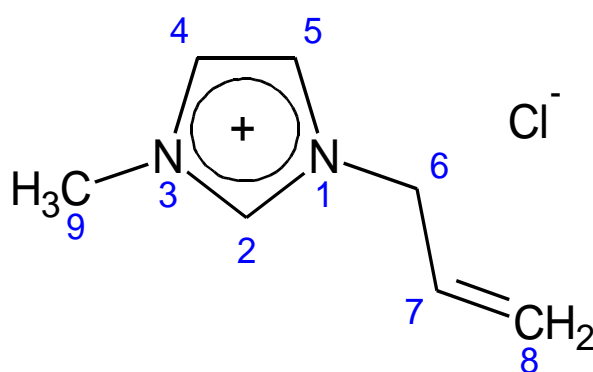
Epäpuhtauksien lisäksi yleinen ongelma ionisten liuotinten kanssa on niiden hygroskooppisuus, joka on ilmeisesti kaikille ionisille nesteille ominaista.^{90,97} Tästä syystä kirjallisuudessa ilmoitetut sulamispisteet eivät välttämättä ole täysin luotettavia.¹⁰⁵ Monet ioniset nesteet imevät jo pelkästä huoneilmasta kosteutta itseensä nopeasti, ja sen saaminen

ionisesta nesteestä pois voi olla hankalaa vakuumista ja lämmityksestä huolimatta. Vesipitoisuuden saaminen edes alle 1 %:n on joidenkin ionisten nesteiden tapauksessa hankalaa. Koska ioniset nesteet eivät käytännössä haihdu, voidaan vesi usein poistaa tehokkaasti pitämällä ionista nestettä vakuumissa muutaman tunnin ajan.¹¹² Veden poistaminen ionisesta nesteestä on erittäin tärkeää, sillä veden läsnäolo heikentää merkittävästi selluloosan liukoisuutta. Oletettavasti tämä vaikutus johtuu siitä, että vesimolekyylit kilpailevat ionisen nesteen kanssa vetysidoksista selluloosassa.⁹³

Jotkin ioniset nesteet, kuten 1-etyyli-3-metyyli-imidatsoliumasetaatti ([emim]Ac)⁸⁵ ja 1-butyli-3-metyyli-imidatsoliumpohjaiset ioniset nesteet¹¹³ saattavat myös reagoida selluloosan kanssa. Ilmeisesti riski sivureaktioista syntyy erityisesti silloin, kun reagenssin ja ionisen nesteen kationin alkyyliketjut ovat saman mittaisia.⁸⁵ Imidatsoliumsuolat deprotonoituvat reaktiivisiksi nukleofiileiksi lievästi emäksisissä olosuhteissa.¹¹⁴

2.2.1. 1-allyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridi ([amim]Cl)

Ensimmäisinä [amim]Cl:a (Kuva 2.2.1.1.) käyttivät selluloosan muokkauksessa Wu *et al.*¹¹⁵ asetyloidessaan mikrokiteistä selluloosaa. Heidän löydöksensä jälkeen useat muutkin ryhmät ovat tutkineet [amim]Cl:n mahdollisuuksia.



Kuva 2.2.1.1. 1-allyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridi

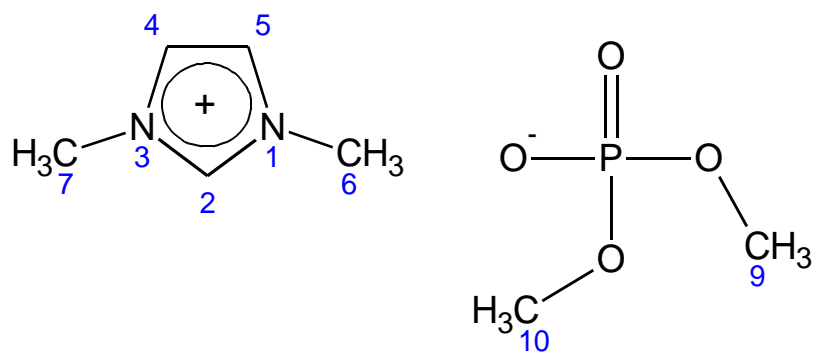
[amim]Cl:n sulamispisteeksi on kirjallisuudessa raportoitu 17 °C,¹¹⁶ mikä tekee sen käytöstä helppoa. Kuitenkin, jos [amim]Cl on erittäin puhdasta, saattaa se kiteytyä

itsestään jo huoneenlämmössä. Huoneenlämpö ei kuitenkaan vielä riitä selluloosan liuottamiseen, mutta jo 60 °C:een lämpötilassa ja sekoituksessa selluloosa liukenee tehokkaasti [amim]Cl:iin.¹¹⁶ Liuotuksen jälkeen selluloosa pysyy liuotettuna ainakin kolmen kuukauden ajan huoneenlämmössäkin.¹¹⁶

[amim]Cl:a käytettäessä on syytä pitää huolta sen vedettömyydestä, sillä vesipitoisuuden vähentyessä on mahdollista saada korkeamman DS:n omaavia tuotteita.⁸⁷ Lisäksi [amim]Cl täytyy suojata auringolta, sillä UV-säteily hajottaa sitä.¹⁰⁶ Substituotaessa selluloosaa [amim]Cl:ssa on syytä sekoittaa reaktioseosta tehokkaasti paitsi reagenssien sekoittamiseksi, myös siksi, että voimakas sekoitus saa selluloosa-[amim]Cl-liuoksen juoksevammaksi.¹¹⁷ Sekoituksen vaikutus johtunee selluloosamoleyylien ja [amim]Cl-molekyyliden ominaisuudesta muodostaa dynaamisia rypäksiä liuksissa.¹¹⁷ Selluloosaliuos ei siis välttämättä ole täysin molekulaarisesti dispersoitunut, vaan siinä saattaa olla järjestäytyneisyyttä jäljellä.¹⁰⁰ Miltei jokaisen liuottimen kohdalla onkin kyseenalaistettu, liukeneeko selluloosa kokonaan. Valonsirontatutkimukset ovat järjestään näyttäneet selvästi aggregaattien läsnäolon.⁹²

2.2.2. 1,3-dimetyyli-imidatsoliumdimetyylifosfaatti ([mmim]Me₂PO₄)

Mazza *et al.*⁹⁶ raportoivat selluloosan liuottamisen onnistuvan [mmim]Me₂PO₄:iin (Kuva 2.2.2.1.) vain, jos systeemi on käytännössä vedetön. [mmim]Me₂PO₄ ei kuitenkaan ole yhtä hygroskooppista kuin [amim]Cl eikä sen puhdistuksessa ole tarpeen käyttää vettä, joten [mmim]Me₂PO₄ on helppo pitää vedettömänä.



Kuva 2.2.2.1. 1,3-dimetyyli-imidatsoliumdimetyylifosfaatti

2.3. Muut liuotusmenetelmät

Muita tunnettuja selluloosan liuotustapoja ovat natriumhydroksidiliuotus, eutektiset liuottimet ja hydraattiliuokset. Ainoa teollisessa käytössä oleva selluloosaliuotin on N-metyylimorfoliini-N-oksidi (NMMO).

Substituoitujen selluloosajohdannaisten liukoisuus vaihtelee paljon substituenttien mukaan. Esimerkiksi selluloosan rasvahappoesterit ovat yleensä rasvahappoketjun pituudesta riippumatta liukoisia kloroformiin, kun DS on yli 1,4.⁸²

3. Kokeellinen osuus

3.1. Lähtöaineiden esikäsittely

Litiumkloridia kuivattiin yön yli vakuumiuunissa 130 °C lämpötilassa. Kuivatusta litiumkloridista punnittiin pieniin näytepurkkeihin 2,0 g annokset, jotka kuivattiin yön yli vakuumikaapissa 130 °C lämpötilassa. Heti vakuumikaapista poistamisen jälkeen purkit suljettiin tiiviisti ja vietiin eksikaattoriin odottamaan käyttöä. Purkit avattiin vasta juuri ennen käyttöä.

Mikrokiteistä selluloosaa (Aldrich) ja kalsiumkarbonaattia käytettiin sellaisenaan.

N,N-dimetyyliasetamidi ja pyridiini olivat septumilla suojatuissa pulloissa, ja niiden kuivuusaste oli valmistajan mukaan yli 99,9 %. Niitä käytettiin sellaisenaan. Tarvittavat määrät otettiin pulloista injektioneulan avulla ruiskuun juuri ennen käyttöä.

Heksanoyylikloridi oli septumilla suojaamattomassa pullossa, mutta sen kuivuusaste oli valmistajan mukaan yli 99,9 %. Sitä käytettiin sellaisenaan. Tarvittavat määrät otettiin pullosta injektioruiskuun juuri ennen käyttöä ja korkki suljettiin nopeasti.

1-metyyli-imidatsolia, trimetyylifosfaattia ja allyylikloridia käytettiin sellaisenaan.

3.2. 1-allyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridi ([amim]Cl)

[amim]Cl syntetisoitiin Granstöm *et al.*⁷ menetelmän muunnelmana. 1000 ml yksikaulaiseen kolviin mitattiin mittalasilla 300 ml (3,76 mol) 1-metyyli-imidatsoli ja 325 ml (3,99 mol) allyylikloridia. Kolviin kiinnitettiin pallojäähdyttävä, jonka huipulla oli kolmitiehanalla varustettu typpipallo. Reaktiolaitteisto tyhjennettiin ilmasta vakuumiöljypumpulla ja täytettiin typpellä typpipallosta. Kaasunvaihto toistettiin. Kolvi suojattiin alumiinifoliolla, jotta valo ei tummentaisi syntynyttä [amim]Cl:a. Öljyhauteen lämpötila nostettiin 80 °C:eseen ja aloitettiin sekoitus raskaalla magneettisekoittajalla. Reaktioseosta refluksoitettiin kahden yön yli.

Reaktion jälkeen [amim]Cl:sta haihdutettiin allyylikloridia pois mekaanisella vakuumpumpulla varustetulla pyöröhaihduttimella vesihauteessa. Vesihauteen lämpötila pidettiin aluksi huoneenlämmössä ja nostettiin 60 °C:eseen allyylikloridin haihtuessa. Kolviin lisättiin neljä kukkuruokalusikallista aktiivihiiltä ja 250 ml metanolia. Seosta refluksoitettiin sekoituksessa ja 80 °C:isessä öljyhauteessa typpipallolla suojattuna yön yli. Kuuma seos imusuodatettiin vesisuihkupumpulla muutaman senttimetrin Celite 545 -kerroksella päällystetyn lasisintterin lävitse. Metanoli haihdutettiin pois mekaanisella vakuumpumpulla varustetulla pyöröhaihduttimella 80 °C:isessä vesihauteessa. Suodokseen lisättiin 250 ml ionivaihdetta vettä ja neljä kukkuruokalusikallista aktiivihiiltä. Refluksointi toistettiin. Seos imusuodatettiin vesisuihkupumpulla imupaperin lävitse Büchner-suppilossa. Suodokseen lisättiin 100 ml ionivaihdetta vettä. Refluksointi aktiivihiilessä ja imusuodatus imupaperin lävitse toistettiin kahdesti. Pääosa metanolista haihdutettiin mekaanisella vakuumpumpulla varustetulla pyöröhaihduttimella vesihauteessa. Vesihauteen lämpötila oli alussa 40 °C, ja se nostettiin 80 °C:eseen veden haihtuessa. Vettä haihdutettiin yön yli öljypumpulla varustetussa pyöröhaihduttimessa ja 80 °C:isessä öljyhauteessa sekä tehokkaammalla öljypumpulla varustetussa pyöröhaihduttimessa 70 °C:isessä vesihauteessa yön yli. [amim]Cl:a sisältävä kolvi suojattiin valolta alumiinifoliolla.

[amim]Cl:n puhtaus varmistettiin ¹H-NMR-spektroskopiolla deuterokloroformissa. Spektrin perusteella [amim]Cl:ssa oli pieniä määriä lähtöaineita ja/tai niiden hajoamistuotteita.

Vesipitoisuus määritettiin Karl-Fischer-titrauksella. Vesipitoisuus oli 1,38 m.-%.

[amim]Cl $^1\text{H-NMR}$ (ppm) (300 Mhz, CDCl_3): 4,00 (3H, s, C9); 4,90 (2H, d, C6); 5,33 (2H, m, C8); 5,89 (1H, ddd, C7); 7,41 (1H, s, C4/C5); 7,67 (1H, s, C4/C5); 10,45 (1H, s, C2). Signaalit vastasivat King *et al.*¹²² ilmoittamia.

3.3. 1,3-dimetyyli-imidatsoliumdimetyylifosfaatti ([mmim]Me₂PO₄)

[mmim]Me₂PO₄ valmistettiin Bradaric *et al.*¹⁰⁹ ohjeen mukaan. Ohjeen mukaan saanto on 100 %. Kuhlmann *et al.*¹¹⁸ syntetisoivat [mmim]Me₂PO₄:a samalla tavalla tavalla ja saivat saannoksi >99 %.

1000 ml yksikaulaiseen kolviin mitattiin mittalasilla 200 ml (2,48 mol) 1-metyyli-imidatsolia. Kolvin päälle asettiin kolmitiehanalla ja typpipallolla varustettu 250 ml tiputussuppilo. Tiputussuppiloon mitattiin mittalasilla 290 ml (2,48 mol) trimetyylifosfaattia. Reaktiolaitteisto tyhjennettiin ilmasta vakuumiöljypumpulla ja täytettiin typpellä typpipallosta. Sekoitus magneettisekoittajalla aloitettiin. Trimetyylifosfaattia tiputettiin noin 20 pisaraa 1-metyyli-imidatsoliin. Reaktiokolvi laskettiin öljyhauteeseen, joka lämmitettiin 140 °C:eseen. Loput trimetyylifosfaatista lisättiin pisara kerrallaan. Reaktiota jatkettiin vielä 2 tuntia. Reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpöön.

[mmim]Me₂PO₄:a haihdutettiin mekaanisella pumpulla varustetulla pyöröhaihduttimella 80 °C:isessä vesihauteessa ja alle 10 mbar paineessa. Mitään ei tislautunut ulos tässä vaiheessa. [mmim]Me₂PO₄:sta haihdutettiin lähtöainejäämiä öljypumpulla varustetulla pyöröhaihduttimella 160 °C:isessä öljyhauteessa 6 tuntia. [mmim]Me₂PO₄ siirrettiin 500 ml yksikaulakolviin ja lähtöainejäämiä haihdutettiin öljypumpulla varustetulla pyöröhaihduttimella 160 °C:isessä öljyhauteessa 6 tuntia ja tehokkaammalla öljypumpulla varustetussa pyöröhaihduttimessa, josta oli hukkatilavuus minimoitu, 70 °C:isessä vesihauteessa yön yli.

[mmim]Me₂PO₄:n puhtaus varmistettiin ¹H-NMR-spektroskopiolla deuterokloroformissa. Spektrin perusteella [mmim]Me₂PO₄:ssa oli pieniä määriä lähtöaineita ja/tai niiden hajoamistuotteita. Vesipitoisuus määritettiin Karl-Fischer-titrauksella. Vesipitoisuus oli 7,54 ppm.

[mmim]Me₂PO₄ ¹H-NMR (ppm) (300 Mhz, CDCl₃): 3,58 (6H, s, C8-C9); 4,02 (6H, s, C6-C7); 7,19 (2H, s, C4-C5); 10,83 (1H, s, C2). Signaalien paikat vastaavat jotakuinkin Bradaric *et al.*¹⁰⁹ ilmoittamia. Kuhlmann *et al.*¹¹⁸ ilmoittamat signaalien paikat ovat jonkin verran erilaiset kuin Bradaric *et al.*¹⁰⁹, mutta tämä johtunee siitä, että Kuhlmann *et al.*¹¹⁸ käyttivät DMSO-d₆:tta liuottimena CDCl₃:n sijaan.

3.4. Tyypillinen synteesi ja puhdistus DMAc/LiCl-systeemissä (näyte 4 eq)

0,6 g mikrokiteistä sellulosaa punnittiin 100 ml kaksikaulakolviin. Kolvin kapeampi kaula suljettiin septumilla, paksumpaan kaulaan yhdistettiin typpivirtauksen mahdollistava korkki ja kolvin pohjalla laitettiin magneettisekoitussauva. Kolvi liitettiin manttelilla varustettuun magneettisekoittajaan ja kytkettiin typpilinjaan. Kolviin lisättiin 30 ml vedetöntä N,N-dimetyyliasetamidia injektioneulalla septumin läpi. Seosta lämmitettiin sekoituksessa ja 120 °C:ssa 2 h, minkä jälkeen lämpötila laskettiin 100 °C:eseen. Typpivirtauskorkki irroitettiin hetkeksi ja seokseen lisättiin 2,0 g vakuumikaapissa kuivattua, vedetöntä litiumkloridia. Seoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan, ja se jätettiin sekoitukseen yön yli.

Manttelin lämpötila nostettiin 60 °C:eseen. Septumin läpi lisättiin injektioneulalla 1,2 ml vedetöntä pyridiiniä. Noin minuutin jälkeen septumin läpi lisättiin injektioneulalla 2,1 ml vedetöntä heksanoyylikloridia. Sekoitusta jatkettiin 24 h. Koko liuotuksen ja reaktion ajan seosta sekoitettiin magneettisekoittajalla jatkuvassa typpivirtauksessa.

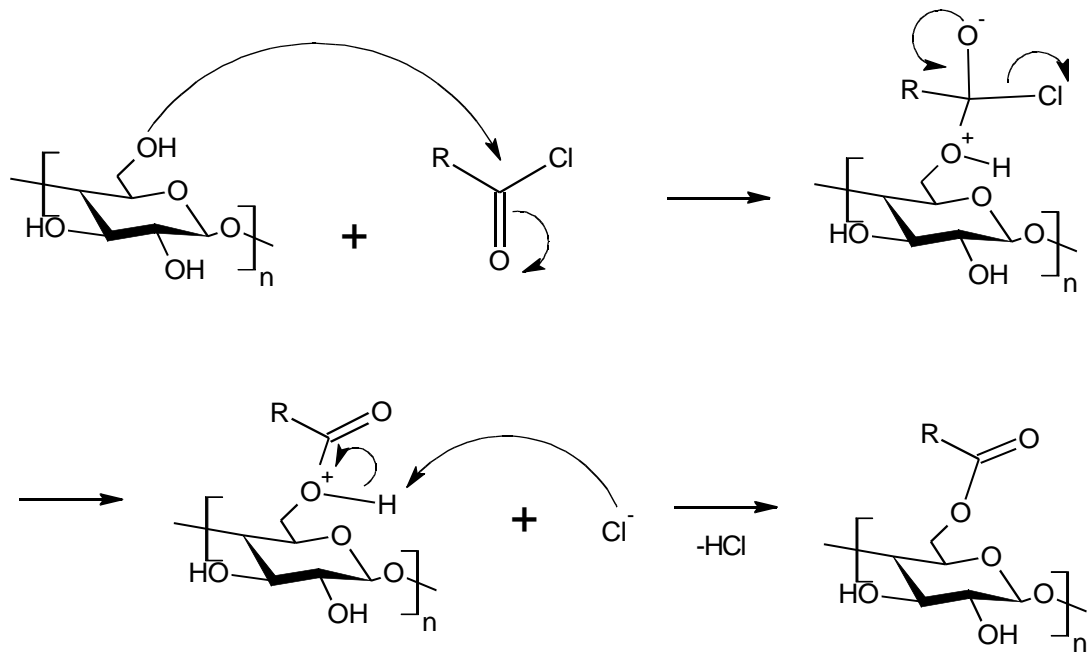
Raakatuote saostettiin kaatamalla reaktioseos ohuena norona 600 ml:aan 1:1 ionivaihdettu vesi-metanoli -seosta 1000 ml dekantterilasissa voimakkaasti magneettisekoittajalla sekoittaen. Seos imusuodatettiin lasisintterin läpi. Kiinteä osa kuivattiin vakuumissa yön

yli. Raakatuote puhdistettiin liuottamalla se 30 ml kloroformia magneettisekoituksessa 100 ml yksikaulakolvissa. Liuos kaadettiin ohuena norona 300 ml:aan metanolia 600 ml dekanterilasissa voimakkaasti magneettisekoittajalla sekoittaen, jolloin tuote saostui. Seos imusuodatettiin lasisintterin läpi. Kiinteä tuote kuivattiin vakuudessa yön yli.

Tuotteen puhdistuksesta tehtiin kaksivaiheisena kaikissa synteeseissä, sillä reaktioseoksessa jäljellä olevan happokloridin on raportoitu reagoivan metanolin kanssa muodostaen uuden epäpuhtauden tuotteen sekaan.⁸³ Vesi-metanoliseosta käytettiin puhdistusliuksena, sillä puhdas metanoli saattaa liuottaa osan reaktiotuotteista ainakin substituotua puumassaa puhdistettaessa.¹¹⁹ Selluloosan tapauksessa liukenemistä ei pitäisi tapahtua ainakaan yhtä paljon kuin puumassan kanssa, mutta tuotteen hyvä saanto haluttiin varmistaa.

Reagenssiksi valittiin heksanoyylikloridi, jotta reaktiot saataisiin toteutumaan hyvällä saannolla. Selluloosaa voidaan substituoida myös esimerkiksi happoanhyrideillä, mutta erityisesti pitkäketjuisten rasvahappojen liittämässä voimakkaat happojohdannaiset, kuten happokloridit, ovat käytännössä välttämättömiä.¹²⁰ Rasvahapon ketjun kasvaessa asyyli-ionin koon aiheuttaman sterisen esteen merkitys kasvaa.⁴⁴ Selluloosan esteröintireaktion mekanismi on esitetty kuvassa 3.4.1.

Pyridiini valittiin vertailuun, sillä se on selluloosan substituutioreaktioissa yleisesti käytetty emäs. Hyvin toimivaksi suhteeksi selluloosan glukoosiyksiköiden (AGU) ja pyridiinin ainemäärän välillä on havaittu 1:6.⁷



Kuva 3.4.1. Selluloosan esteröintireaktio happokloridilla

3.5. Tyypillinen synteesi ja puhdistus [amim]Cl:ssa (näyte A-2eq)

0,3 g mikrokiteistä sellulosaa ja 15 g kuivattua [amim]Cl:a punnittiin 100 ml kaksikaulakolviin. Kolvin kapeampi kaula suljettiin septumilla, paksumpaan kaulaan yhdistettiin typpivirtauksen mahdollistava korkki ja kolvin pohjalla laitettiin magneettisekoitussauva. Kolvi liitettiin manttelilla varustettuun magneettisekoittajaan ja kytkettiin typpilinjaan. Seosta lämmitettiin sekoituksessa ja 80 °C:ssa 2 h. Liuoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan ja, se jätettiin sekoitukseen yön yli.

Manttelin lämpötila nostettiin 60 °C:eseen. Typpivirtauskorkki irroitettiin hetkeksi ja liuokseen lisättiin 1,5 g kalsiumkarbonaattia. Kalsiumkarbonaatin levittyä liuokseen septumin läpi lisättiin injektioneulalla 1,0 ml vedetöntä heksanoyylikloridia. Sekoitusta jatkettiin 24 h. Koko liuotuksen ja reaktion ajan seosta sekoitettiin magneettisekoittajalla jatkuvassa typpivirtauksessa.

Raakatuote saostettiin kaatamalla reaktioseos ohuena norona 300 ml:aan 1:1 ionivaihdettu vesi-metanoli -seosta 600 ml dekantterilasissa voimakkaasti magneettisekoittajalla

sekoittaen. Seos imusuodatettiin lasisintterin läpi. Kiinteä raakatuote kuivattiin vakuuissa yön yli. Kiinteä osa liuotettiin 30 ml kloroformia magneettisekoituksessa 100 ml yksikaulakolvissa. Liuos kaadettiin ohuena norona 300 ml:aan metanolia 600 ml dekanterilasissa voimakkaasti magneettisekoittajalla sekoitettaen, jolloin tuote saostui. Seos imusuodatettiin lasisintterin läpi. Kiinteä tuote kuivattiin vakuuissa yön yli.

3.6. Tyypillinen synteesi ja puhdistus [mmim]Me₂PO₄:ssa (näyte M-CaCO₃-8)

0,3 g mikrokiteistä sellulosaa ja 15 g kuivattua [mmim]Me₂PO₄:a punnittiin 100 ml kaksikaulakolviin. Kolvin kapeampi kaula suljettiin septumilla, paksumpaan kaulaan yhdistettiin typpivirtauksen mahdollistava korkki ja kolvin pohjalla laitettiin magneettisekoitussauva. Kolvi liitettiin manttelilla varustettuun magneettisekoittajaan ja kytkettiin tyypilinjaan. Seosta lämmitettiin sekoituksessa ja 80 °C:ssa 2 h. Liuoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan ja, se jätettiin sekoitukseen yön yli.

Manttelin lämpötila nostettiin 60 °C:eseen. Septumin läpi lisättiin injektioneulalla 0,15 ml vedetöntä pyridiiniä. Noin minuutin jälkeen septumin läpi lisättiin injektioneulalla 1,0 ml vedetöntä heksanoyylikloridia. Sekoitusta jatkettiin 24 h. Koko liuotuksen ja reaktion ajan seosta sekoitettiin magneettisekoittajalla jatkuvassa typpivirtauksessa.

Raakatuote saostettiin kaatamalla reaktioseos ohuena norona 300 ml:aan 1:1 ionivaihdettu vesi-metanoli -seosta 600 ml dekanterilasissa voimakkaasti magneettisekoittajalla sekoittaen. Seos imusuodatettiin lasisintterin läpi. Kiinteä raakatuote kuivattiin vakuuissa yön yli. Kiinteä osa liuotettiin 30 ml kloroformia magneettisekoituksessa 100 ml yksikaulakolvissa. Liuos kaadettiin ohuena norona 300 ml:aan metanolia 600 ml dekanterilasissa voimakkaasti magneettisekoittajalla sekoitettaen, jolloin tuote saostui. Seos imusuodatettiin lasisintterin läpi. Kiinteä tuote kuivattiin vakuuissa yön yli.

3.7. Täydellinen listaus suoritetuista synteeseistä

Taulukko 3.7.1. Näytteiden reaktioparametrit.

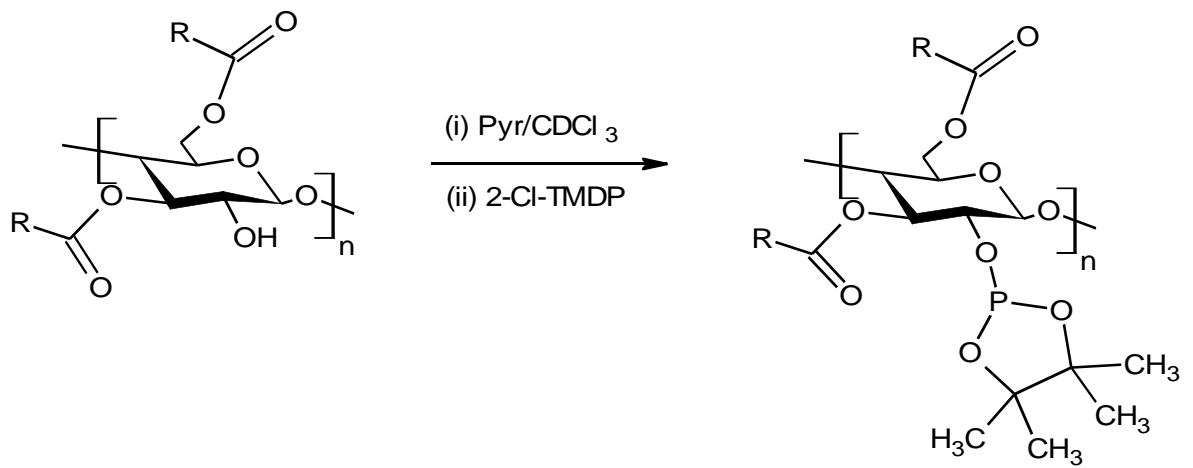
Näytteen nimi	MCC (g) / konsentraatio (m.- %)	Liutotin	Heksanoyyli- kloridi (ml) / (eq/AGU)	Emäs	Emäs (ml tai g) / (eq/AGU)	Aika (h)	Lämpötila (°C)
1h	0,6045 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	1,8 / 6,0	1	60
2h	0,6033 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	1,8 / 6,0	2	60
4h	0,6024 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	1,8 / 6,0	4	60
8h	0,6026 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	1,8 / 6,0	8	60
12h	0,6015 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	1,8 / 6,0	12	60
24h	0,6064 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	1,8 / 6,0	24	60
48h	0,6012 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	1,8 / 6,0	48	60
72h	0,6088 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	1,8 / 6,0	72	60
emäksetön	0,6019 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	ei emästä	0	24	60
1eq	0,6072 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	0,3 / 1,0	24	60
2eq	0,6052 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	0,6 / 2,0	24	60
4eq	0,6031 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	1,2 / 4,0	24	60
8eq	0,6031 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	2,4 / 8,0	24	60
12eq	0,5993 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	pyridiini	3,6 / 12,0	24	60
CaCO ₃ -4	0,6049 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	CaCO ₃	1,5 / 4,0	24	60
CaCO ₃ -6	0,6596 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	CaCO ₃	2,2 / 6,0	24	60
CaCO ₃ -8	0,6029 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	CaCO ₃	3,0 / 8,0	24	60
CaCO ₃ -12	0,6048 / 2,0	DMAc/LiCl	2,1 / 4,0	CaCO ₃	4,4 / 12,0	24	60
1%	0,2069 / 1,0	DMAc/LiCl	0,7 / 4,0	pyridiini	0,6 / 6,0	24	60
3%	0,8939 / 3,0	DMAc/LiCl	3,1 / 4,0	pyridiini	2,7 / 6,0	24	60
4%	1,2475 / 4,0	DMAc/LiCl	4,3 / 4,0	pyridiini	3,7 / 6,0	24	60
6%	1,8972 / 6,0	DMAc/LiCl	6,5 / 4,0	pyridiini	5,7 / 6,0	24	60
8%	2,6053 / 8,0	DMAc/LiCl	8,9 / 4,0	pyridiini	7,8 / 6,0	24	60
10%	3,3527 / 10,0	DMAc/LiCl	11,6 / 4,0	pyridiini	10,0 / 6,0	24	60
M-emäksetön	0,3002 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	ei emästä	0	24	60
M-1eq	0,3022 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	pyridiini	0,15 / 1,0	24	60
M-2eq	0,3024 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	pyridiini	0,3 / 2,0	24	60
M-4eq	0,3019 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	pyridiini	0,6 / 4,0	24	60
M-8eq	0,3053 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	pyridiini	1,2 / 8,0	24	60
M-12eq	0,3031 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	pyridiini	1,8 / 12,0	24	60
M-CaCO ₃ -4	0,2977 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	CaCO ₃	0,75 / 4,0	24	60
M-CaCO ₃ -6	0,3071 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	CaCO ₃	1,1 / 6,0	24	60
M-CaCO ₃ -8	0,3032 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	CaCO ₃	1,5 / 8,0	24	60
M-CaCO ₃ -12	0,3071 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	CaCO ₃	2,2 / 12,0	24	60
M-48h	0,3015 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	pyridiini	0,9 / 6,0	48	60
M-72h	0,2998 / 2,0	[mmim]Me ₂ PO ₄	1,1 / 4,0	pyridiini	0,9 / 6,0	72	60
A-emäksetön	0,3047 / 2,0	[amim]Cl	1,1 / 4,0	ei emästä	0	24	60
A-1eq	0,3021 / 2,0	[amim]Cl	1,1 / 4,0	pyridiini	0,15 / 1,0	24	60
A-2eq	0,3031 / 2,0	[amim]Cl	1,1 / 4,0	pyridiini	0,3 / 2,0	24	60
A-4eq	0,3049 / 2,0	[amim]Cl	1,1 / 4,0	pyridiini	0,6 / 4,0	24	60
A-8eq	0,3014 / 2,0	[amim]Cl	1,1 / 4,0	pyridiini	1,2 / 8,0	24	60
A-12eq	0,2996 / 2,0	[amim]Cl	1,1 / 4,0	pyridiini	1,8 / 12,0	24	60

3.8. Näytteiden analysointi ³¹P-NMR-spektroskopiolla

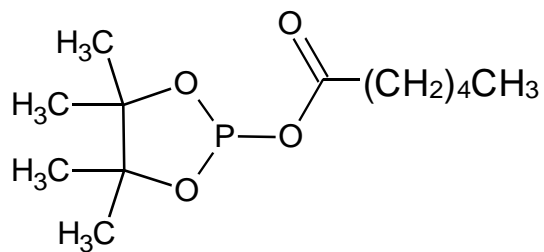
3.8.1. ³¹P-NMR-näytteiden valmistus

NMR-näytteet valmistettiin King *et al.*¹²¹ mukaan (Kuvat 3.8.1.1. ja 3.8.1.2.). Näytteiden valmistuksessa tarvittavat liuokset valmistettiin etukäteen. Sisäisenä standardina käytettiin endo-N-hydroksi-5-norborneeni-2,3-karboksimidin 121,5 mM liuosta 3:2 pyridiini-deuterokloroformissa. Liuosta tehtäessä otettiin huomioon purkkitavarana olleen sisäisen standardin 97 %:n puhtaus. Kromi(III)asetyyliasetonaatin (Cr(acac)₃) 0,08 M liuos tehtiin deuterokloroformiin. Pyridiiniä, deuterokloroformia ja 2-kloori-4,4,5,5-tetrametyyli-1,3,2-dioksafosfolaaia käytettiin sellaisenaan.

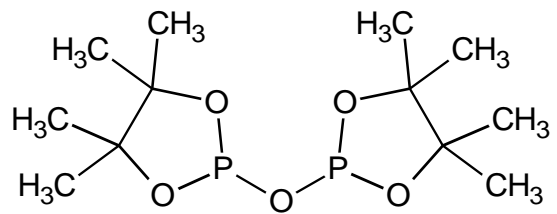
Selluloosajohdannaisista punnittiin pieneen, lasiseen näytepurkkiin tarkasti noin 25,0 mg. Purkkiin pipetoitiin 150 µl pyridiiniä ja 1,0 ml deuterokloroformia. Seosta vorteksoitiin ja pidettiin ultraäänihauteessa, kunnes näyte oli liuennut. Ionisissa liuottimissa tehdyt johdannaiset, joiden substituutioaste oli alhaisempi, eivät lienneet vielä tässä vaiheessa. Osa DMAc/LiCl-systeemissä tehdyistä johdannaisista liukeni jo vorteksoinnissa, osa tarvitsi ultraäänihaudetta liuetakseen. Kaikkia näytteitä pidettiin kuitenkin varmuuden vuoksi myös ultraäänihauteessa vähintään 5 min. Purkkiin pipetoitiin fosforylointireagenssia (2-kloori-4,4,5,5-tetrametyyli-1,3,2-dioksafosfolaaia) 200 µl. Purkkiin pipetoitiin sisäistä standardiliuosta 125 µl ja Cr(acac)₃-liuosta 1,0 ml. Seosta vorteksoitiin. Ionisissa liuottimissa tehtyjä johdannaisia pidettiin myös ultraäänihauteessa, kunnes kaikkia kiinteä aines oli liuennut. Kaikki näytteet liukenivat viimeistään tässä vaiheessa. Purkeista mittattiin injektioruiskuilla tarkasti 0,7 ml:n näytteet NMR-putkiin.



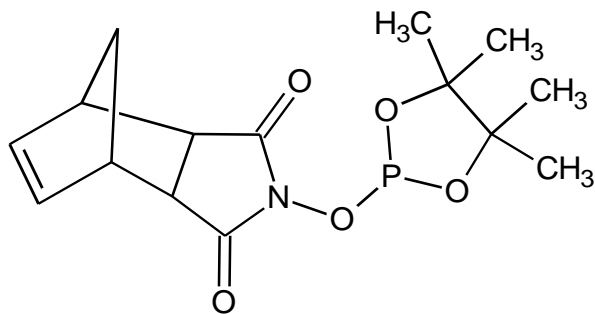
Kuva 3.8.1.1. Selluloosaesterin fosforointireaktio



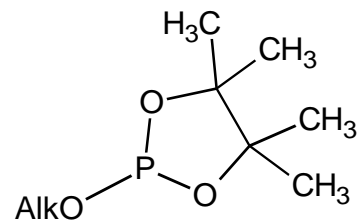
heksanoyyli-TMDP



TMDP-anhydridi



e-HNDI-TMDP



alkoksi-TMDP

Kuva 3.8.1.2. Muut fosforointireaktiossa syntyvät tuotteet

3.8.2. CaCO₃-näytteiden esikäsittely

Kalsiumkarbonaatti liukenee vain laimeisiin happoihin, joten se ei liennut synteesisuotteista puhdistuksen aikana. Kalsiumkarbonaatti ei myöskään liennut NMR-näytteiden liuotusprosessissa. NMR-analyysin kannalta on kuitenkin tärkeää, että kaikki punnitut aineet näkyvät NMR-spektrissä, jotta niiden massasuhteet voidaan laskea oikein. Tämän vuoksi selluloosajohdannaiset, joiden synteessissä emäksenä käytettiin CaCO₃:a, puhdistettiin erikseen ennen NMR-näytteiden valmistusta.

Sitruunahappomonohydraatista ja ionivaihdetusta vedestä valmistettiin 0,1 M liuos. CaCO₃-näytteet sisältäviin kolveihin mitattiin 80 ml sitruunahappoliuosta. Seosta sekoitettiin magneettisekoittajalla 2-3 tuntia. Seos imusuodatettiin vesisuihkupumpulla Büchner-suppilossa imupaperin läpi. Sakkaa huuhdeltiin kolme kertaa 33 ml:lla ionivaihdettua vettä. Sakka ja imupaperi kuivattiin yön yli vakuumikaapissa 40 °C:ssa.

3.9. Näytteiden analysointi kokoeksluusiokromatografialla

Puhtaan selluloosan ja selluloosajohdannaisten moolimassajakauma mitattiin kokoeksluusiokromatografialla (SEC). Ajoliuoksena käytettiin N,N-dimetyyliasetamidia, jossa oli 0,8 m.-% litiumkloridia. Moolimassajakaumat (Mn) ja keskimääräiset moolimassa (Mw) laskettiin pullulaanistandardeihin (5900-1600000 g/mol) suhteutettuina.

Näytteiden liuotus tapahtui Westermarck & Gustafssonin¹²³ kehittämällä aktivointi ja liuotinvaihto -tekniikalla puumassanäytteille. Ensimmäisen näytesarjan aluksi näyte aktivoitiin vedellä ja sille suoritettiin liuotinvaihto useasti metanolilla ennen kuin se liuotettiin N,N-dimetyyliasetamidiin, jossa oli 8 m.-% litiumkloridia. Koko liuotusprosessi tapahtui huoneenlämmössä. Tämän liuotusmenetelmän riskinä on pienimassaisten yhdisteiden menetys liuotinvaihtovaiheessa niiden paremman liukoisuuden vuoksi. Siksi toinen näytesarja liuotettiin suoraviivaisemmalla tekniikalla.

Toisen näytesarjan liuottamisessa aktivointi suoritettiin suoraan DMAc:lla ja liuoksia lämmitettiin liukenemisen jouduttamiseksi. DMAc / 8 m.-% LiCl -liuosta käytettiin koko liuotuksen ajan. Näytettä sekoitettiin ensin 2 h 120 °C:ssa, sekoitettiin yön yli huoneenlämmössä ja lopuksi sekoitettiin 72 h 60 °C:ssa.

Liuotuksen jälkeen liuoksia laimennettiin DMAc:lla siten, että LiCl-osuus saatiin 8 m.-%:iin. Erilaisesta liuotustavasta johtuen kaikkien näytteiden moolimassajakaumat ja keskimääräiset moolimassa eivät ole suoraan verrannollisia keskenään. Liuotinvaihtotekniikka antoi korkeampia moolimassoja, mutta lämmitysmetodi koettiin luotettavammaksi. Liuotinvaihtotekniikalla mitatut näytteet esikäsiteltiin uudestaan lämmitysmetodilla suoran vertailun mahdollistamiseksi.

Vertailun vuoksi kokoeksluusiokromatografiaa varten tehtiin näytteet myös pelkästä MCC:sta. Yksi näytteistä oli puhdasta MCC:a, muut kolme referenssinäytettä tehtiin liuottamalla MCC:a käytettyihin liuottimiin (DMAc/LiCl, [amim]CL ja [mmim]Me₂PO₄) ja pitämällä sitä tutkimuksessa käytetyn tyypillisen reaktion olosuhteissa ilman muita reagensseja ja lopuksi regeneroimalla MCC ionivaihdettuun veteen.

3.10. Näytteiden analysointi IR-spektroskopiolla

Infrapunaspektroskopian käyttö rajoittui pika-analyysiin siitä, oliko reaktio onnistunut. Spektreistä etsittiin selluloosaestereille tyypillistä C=O-venymän signaalia aaltoluvulta 1722 cm⁻¹.¹²⁴ IR-spektroskopia ei ole selluloosajohdannaisten analytiikassa kvantitatiivinen analyysimenetelmä, mutta substituutioasteesta voidaan saada jonkinlaista osviittaa katsomalla selluloosan hydroksyyliyhmiin signaalin voimakkuutta 3300-3400 cm⁻¹-alueella.

4. Tulosten tulkinta

4.1. ³¹P-NMR-spektrien tulkinta

NMR-spektrit tulkittiin King *et al.*¹²¹ mukaan. Esimerkkispektri kuvassa 4.1.1. Spektrien tulkinnassa käytetyissä kaavoissa käytettiin seuraavia muuttujia: 1) Substituentin moolimassa MW_S (yksikkönä g/mol), jossa jätetään huomioimatta substituentin selluloosaan kiinnittävä happiatomi. Tässä tutkimuksessa $MW_S = 99,148$ g/mol. 2) Sisäisen standardin tilavuus IS_{VOL} (yksikkönä μ l). Tässä tutkimuksessa $IS_{VOL} = 125$ μ l. 3) Sisäisen standardin molaarisuus IS_{MOL} (yksikkönä mmol/l). Tässä tutkimuksessa $IS_{MOL} = 121,5$ mmol/l. 4) Jäljellä olevien selluloosan hydroksyyliyhmiin integraalin suhde sisäisen standardin integraaliin NMR-spektrissä I_R (yksikötön). 5) Selluloosanäytteen massa W_S (yksikkönä mg). 6) Epäpuhtauden moolimassa MW_I (yksikkönä g/mol). Tässä tutkimuksessa pääasiallinen epäpuhtaus oli heksaanihappo, joten $MW_I = 116,156$ g/mol. 7) Epäpuhtauden integraalin suhde sisäisen standardin integraaliin NMR-spektrissä I_I (yksikötön). 8) Suurin mahdollinen substituutioaste DS_{MAX} (yksikötön). Tässä tutkimuksessa $DS_{MAX} = 3$. 9) Vapaiden hydroksyyliyhmiin ainemäärä massan suhteen selluloosayksikössä OH_c (yksikkönä mol/g). Tässä tutkimuksessa $OH_c = 0,01852$ mol/g.

Kaavalla (4.1.1.) laskettiin epäpuhtauden massa näytteessä W_I (yksikkönä mg).

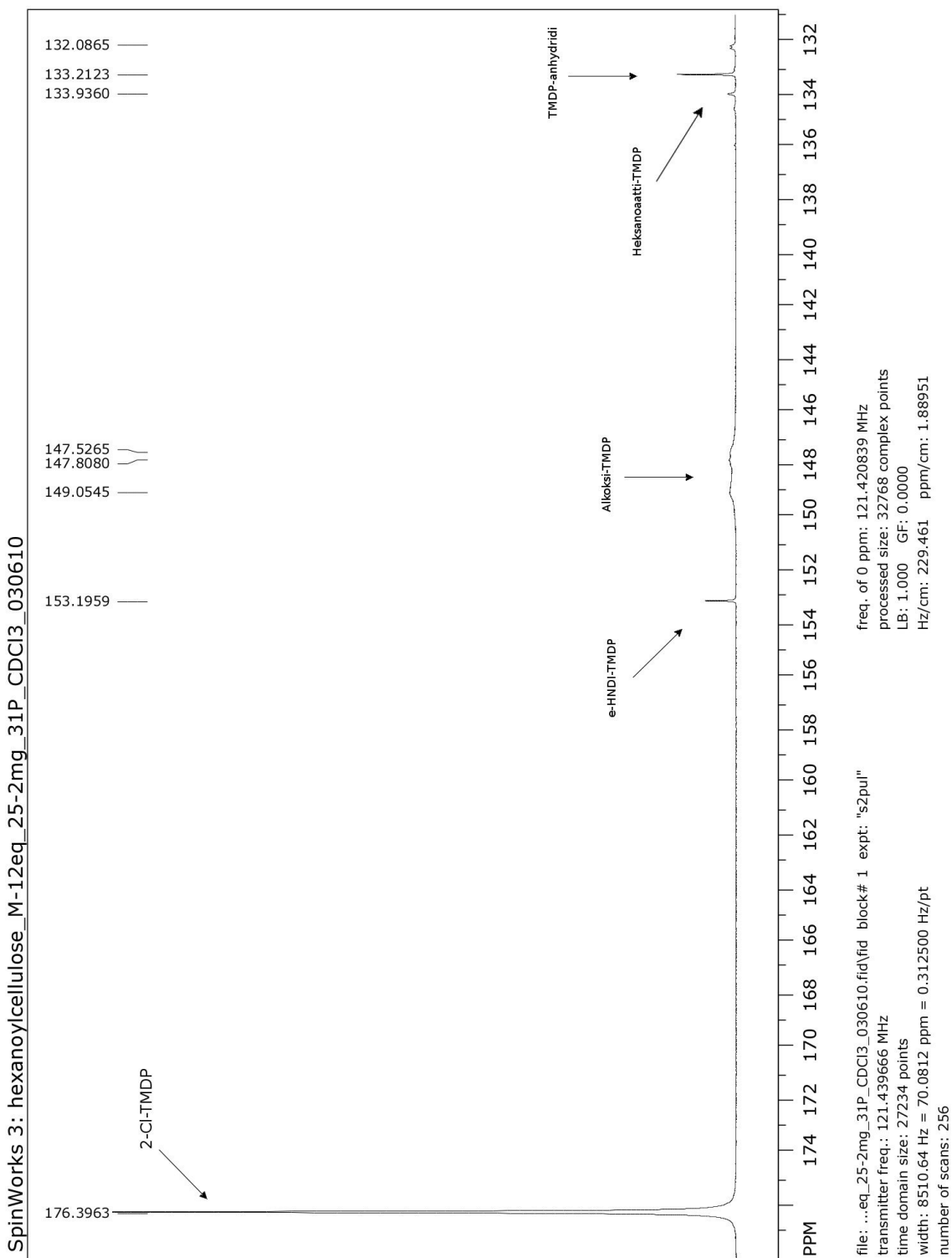
$$W_I = \frac{IS_{MOL} \cdot IS_{VOL} \cdot MW_I \cdot I_I}{1000000} \quad (4.1.1.)$$

Kaavalla (4.1.2.) laskettiin vapaiden hydroksyyliyhmiin ainemäärä substraatin massayksikköä kohden OH_s (yksikkönä mol/g).

$$OH_s = \frac{IS_{MOL} \cdot IS_{VOL} \cdot I_R}{1000000 \cdot (W_S - W_I)} \quad (4.1.2.)$$

Kaavalla (4.1.3.) laskettiin näytteen substituutioaste DS_{31P} (yksikötön).

$$DS_{31P} = DS_{MAX} \cdot \left(\frac{\frac{1}{OH_S} - \frac{1}{OH_C}}{MW_S + \frac{1}{OH_S} - 1} \right) \quad (4.1.3.)$$



Kuva 4.1.1. ³¹P-NMR-spektri näytteestä M-12eq.

4.2. Kokoeksluusiokromatografian tulosten tulkinta

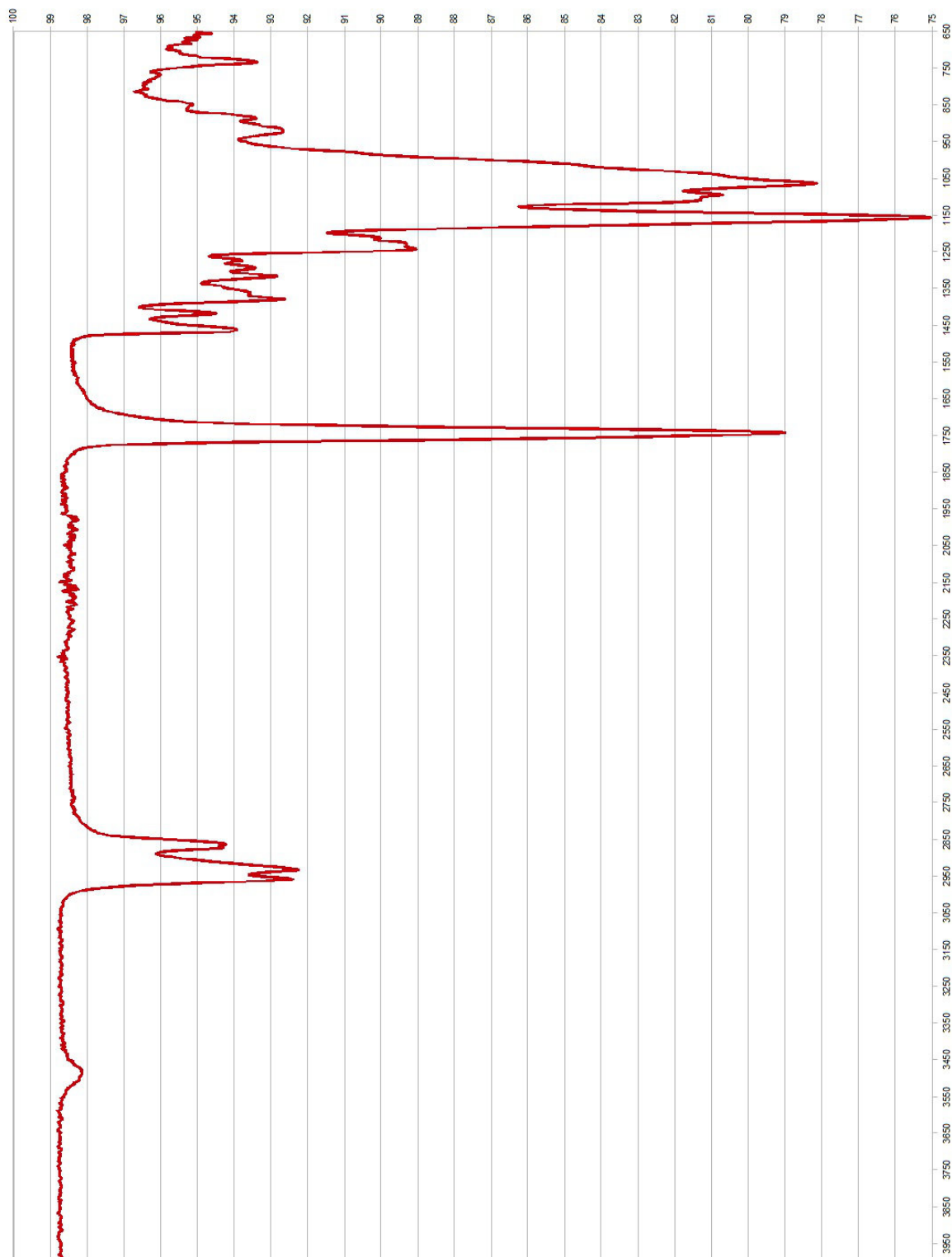
Kokoeksluusiokromatografia yksinään ei kerro näytteestä kuin keskimääräisen moolimassan ja massajakauman. Keskimääräinen ketjunpituus laskettiin kaavalla (4.2.1.).

$$DP = \frac{M_W}{M_{AGU} - DS_{31P} \cdot M_H + DS_{31P} \cdot M_{C6}} \quad (4.2.1.)$$

jossa DP on keskimääräinen ketjunpituus, M_W on keskimääräinen moolimassa, M_{AGU} on selluloosayksikön moolimassa 162,14 g/mol, DS_{31P} on ^{31}P -NMR-mittauksista saatu substituutioaste, M_H on hydroksyyliyhmän vedyn moolimassa 1,008 g/mol ja M_{C6} on heksanoyylisubstituentin moolimassa 99,148 g/mol.

4.3. IR-spektrien tulkinta

Spektrit normalisoitiin määräämällä aaltoluvulla 1150 cm^{-1} esiintyvän signaalin voimakkuudeksi 1 ja laskemalla tästä normalisointikerroin, jolla muiden signaalien voimakkuus normalisoitiin. Normalisoituja signaaleja aaltoluvuilla 1740 cm^{-1} ja 2860 cm^{-1} verrattiin substituutioasteeseen. Esimerkkispektri kuvassa 4.3.1.



Kuva 4.3.1. IR-spektri näytteestä 4eq.

4.4. Suoritettujen synteisien lasketut DS- ja DP-arvot

Taulukko 4.4.1. Suoritettujen synteisien lasketut DS- ja DP-arvot. Tähdellä (*) merkittyjen näytteiden molekyylimassa-analyysi tehtiin hieman erilaisella liuotuksella.

Näytteen nimi	DS	Mw (g/mol)	Toistuva yksikkö (g/mol)	DP
1h	1,74	ei mitattu	332,547	ei mitattu
2h	2,10	ei mitattu	368,404	ei mitattu
4h	2,12	ei mitattu	370,373	ei mitattu
8h	2,27	ei mitattu	385,241	ei mitattu
12h	2,40	ei mitattu	397,962	ei mitattu
24h	2,46	ei mitattu	403,316	ei mitattu
48h *	2,57	93981	414,418	227
72h *	2,54	80221	411,456	195
emäksetön	2,56	6944	413,273	17
1eq	2,51	ei mitattu	408,867	ei mitattu
2eq	2,40	36108	397,962	91
4eq	2,58	62681	415,298	151
8eq	2,56	93744	413,330	227
12eq *	2,55	70743	412,722	171
CaCO ₃ -4	1,97	62545	355,761	176
CaCO ₃ -6	1,90	76355	348,131	219
CaCO ₃ -8	1,83	64091	341,277	188
CaCO ₃ -12 *	1,70	58566	329,311	178
1%	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
3%	2,53	ei mitattu	410,441	ei mitattu
4%	2,60	ei mitattu	417,075	ei mitattu
6%	2,49	ei mitattu	406,251	ei mitattu
8%	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
10%	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
M-emäksetön	0,86	31326	246,997	127
M-1eq	1,24	41756	283,692	147
M-2eq	1,03	36108	263,605	137
M-4eq	0,92	33976	252,371	135
M-8eq	0,98	24605	258,685	95
M-12eq	1,10	28767	270,516	106
M-CaCO ₃ -4	1,20	44217	279,593	158
M-CaCO ₃ -6	0,93	41399	252,957	164
M-CaCO ₃ -8	0,85	43413	245,903	177
M-CaCO ₃ -12	1,02	39319	262,270	150
M-48h	0,83	ei mitattu	243,493	ei mitattu
M-72h	1,18	ei mitattu	277,647	ei mitattu
A-emäksetön	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
A-1eq	2,13	9117	370,768	25
A-2eq	1,64	9448	322,662	29
A-4eq	0,79	11294	240,074	47
A-8eq	0,78	16256	238,559	68
A-12eq	1,14	21645	274,328	79
MCC [mmim]Me ₂ PO ₄	0	33519	162,140	207
MCC [amim]Cl	0	31430	162,140	194
MCC DMAc/LiCl	0	52770	162,140	325
MCC	0	56020	162,140	346

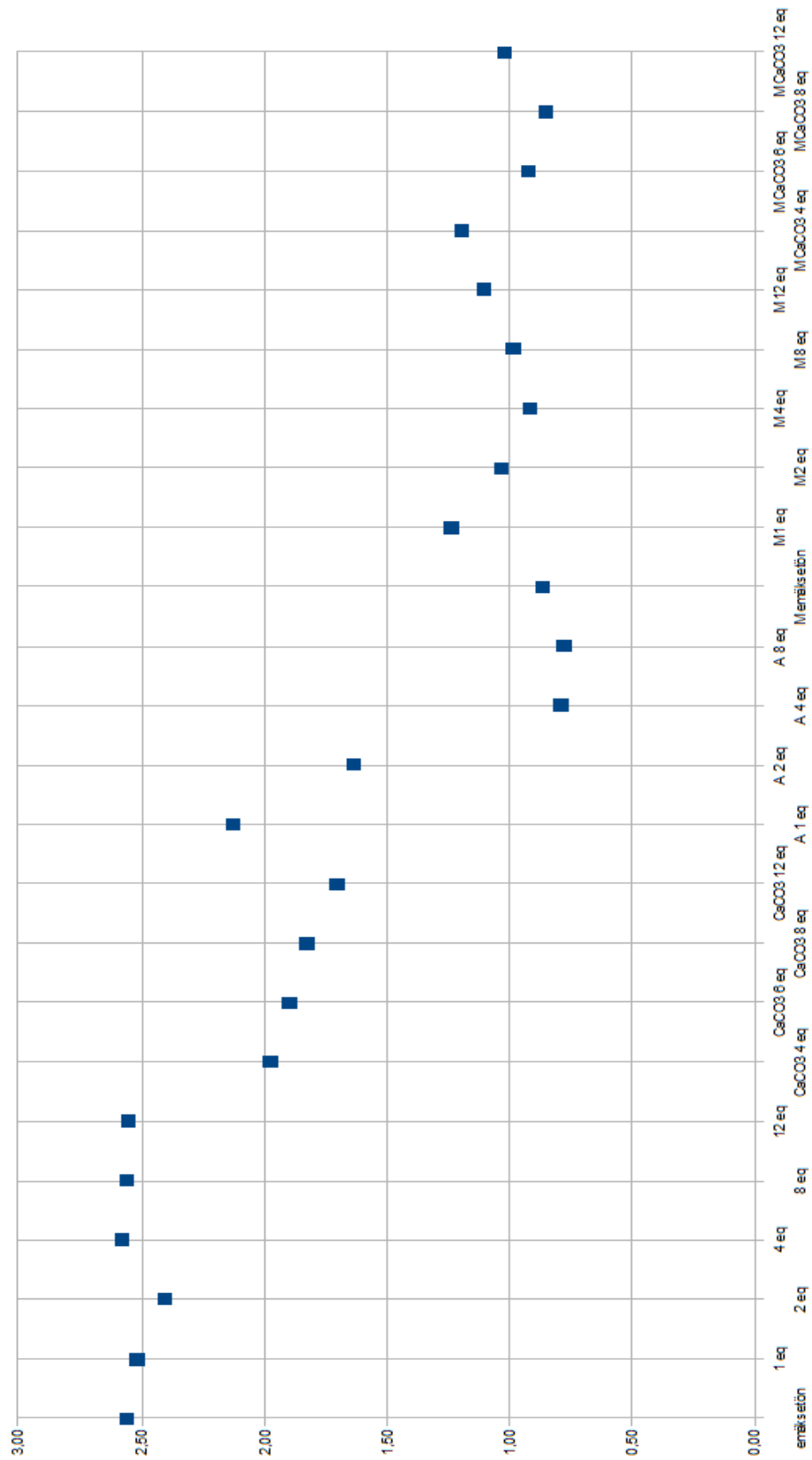
4.5. IR-signaalien voimakkuudet

Taulukko 4.5.1. Normalisoidut IR-signaalien voimakkuudet

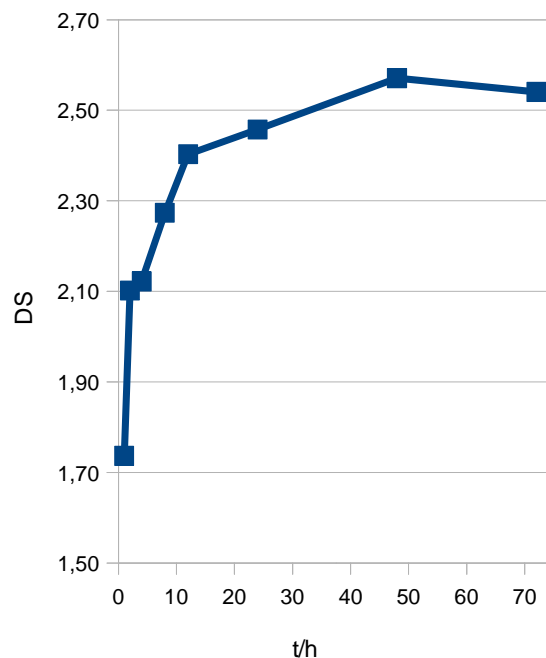
Näytteen nimi	Normalisointikerroin	2860 cm ⁻¹	1740 cm ⁻¹
1h	0,149331	98,333571	94,809042
2h	0,021323	87,465281	61,739833
4h	0,041361	94,014380	80,510498
8h	0,030573	92,084948	72,343306
12h	0,020889	88,548006	59,825176
24h	0,030465	93,070951	74,060861
48h	0,041608	93,472561	80,005139
72h	0,069614	69,559209	87,997282
emäksetön	0,050429	95,052901	83,607621
1eq	0,037396	94,003563	78,469033
2eq	0,027201	92,094904	69,326705
4eq	0,040040	94,224102	78,988164
8eq	0,055301	95,501758	85,354418
12eq	0,063034	95,970621	87,231260
CaCO ₃ -4	0,060150	96,191115	86,904921
CaCO ₃ -6	0,024302	90,934573	69,536700
CaCO ₃ -8	0,038118	93,651323	79,707148
CaCO ₃ -12	0,057900	96,099960	87,615839
1%	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
3%	0,054920	95,510613	85,340476
4%	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
6%	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
8%	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
10%	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
M-emäksetön	0,089029	96,456754	91,192908
M-1eq	0,024518	88,885476	71,957964
M-2eq	0,050092	94,629594	85,866932
M-4eq	0,083214	96,612263	91,038712
M-8eq	0,199020	98,566170	96,448578
M-12eq	0,048720	94,588368	84,445997
M-CaCO ₃ -4	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
M-CaCO ₃ -6	0,263225	98,986737	98,361124
M-CaCO ₃ -8	0,111524	98,147972	95,926317
M-CaCO ₃ -12	0,084500	97,708935	95,749972
M-48h	0,160312	98,383237	95,543455
M-72h	0,098827	97,136860	92,785559
A-emäksetön	ei mitattu	ei mitattu	ei mitattu
A-1eq	0,020376	87,952187	61,892352
A-2eq	0,030338	91,376854	74,477699
A-4eq	0,412378	99,171712	98,578711
A-8eq	0,162774	98,117649	97,566480
A-12eq	0,021914	85,390359	86,430810

5. Johtopäätökset

Synteesissä käytetyn emäksen laadun ja määrän vaikutus tuotteen substituutioasteeseen ja ketjunpituuteen on esitetty kuvaajissa 5.1. ja 5.2. Kuvaajassa 5.3. on esitetty reaktioajan vaikutus substituutioasteeseen DMAc/LiCl-liuoksessa.



Kuvaaja 5.1. Käytetyn emäksen ja sen määrän vaikutus substituutioasteeseen



Kuvaaja 5.3. Reaktioajan vaikutus substituutioasteeseen

Reaktioajan vaikutus substituutioasteeseen DMAc/LiCl-liuoksessa on varsin selvä ja odotetun kaltainen (Kuvaaja 5.3.). Substituutioreaktio etenee voimakkaasti ensimmäiset noin 12 tuntia, minkä jälkeen se hidastuu huomattavasti. Tässä tutkimuksessa käytetyillä reaktioparametreilla korkein saavutettavissa oleva DS on ilmeisesti noin 2,5, joka saavutetaan 48 tunnin reaktion seurauksena. Substituutioaste ei poikennut tästä merkittävästi 72 tunnin reaktiossa, joten oletettavasti korkeampien substituutioasteiden tuottamiseksi täytyy jotakin muuta reaktioparametreista muuttaa. Huomattavaa on kuitenkin se, että reaktioaikaa 48 tunnista 72 tuntiin jatkettaessa DP laski (Kuvaaja 5.2.), joten 48 tuntia vaikuttaa reaktioajan maksimilta järkevien tuotteiden aikaansaamiseksi.

DMAc/LiCl-liuoksessa pyridiinin määrällä (näytteet 1eq - 12eq) ei selvästikään ole vaikutusta substituutioreaktion etenemiseen ja siten tuotteen substituutioasteeseen. Sen sijaan tuotteen ketjunpituuteen pyridiinin määrällä (näytteet 1eq - 12eq) on huomattava

vaikutus. Kuten taulukosta 4.4.1. ja kuvaajasta 5.2. nähdään, ilman emästä DMAc/LiCl-liuoksessa suoritettussa reaktiossa selluloosaketju hajoaa niin tehokkaasti, ettei tuotetta voi oikein enää kutsua polymeeriksi, vaan pikemminkin oligomeeriksi. Järkevän tuotteen aikaansaamiseksi pyridiiniä tai CaCO_3 :a tarvitaan vähintään 4 eq substituutioreaktiossa syntyvää HCl:a sitomaan. Pyridiinin määrän kasvattamisesta on selvää hyötyä ainakin 8 eq:iin asti. CaCO_3 :n määrällä 4 eq:n jälkeen (näytteet CaCO_3 -4 - CaCO_3 -12) ei nähtävästi ole suurta merkitystä ketjunpituuteen, mikäli 6 eq:n tuotteen oletetaan olevan poikkeama. Substituutioasteeseen CaCO_3 :n määrän lisääminen kuitenkin vaikuttaa hieman negatiivisesti, joten sen käytössä 4-6 eq vaikuttaa sopivalta määrältä. DMAc/LiCl-liuoksessa pyridiini on selvästi CaCO_3 :a parempi emäs paitsi tuotteen ominaisuuksia, myös puhdistuksen helppouden kannalta.

Selluloosan konsentraatiolla reaktioliuoksessa (näytteet 3% - 6%) ei vaikuta olleen merkittävää vaikutusta tuotteen substituutioasteeseen (Taulukko 4.4.1).

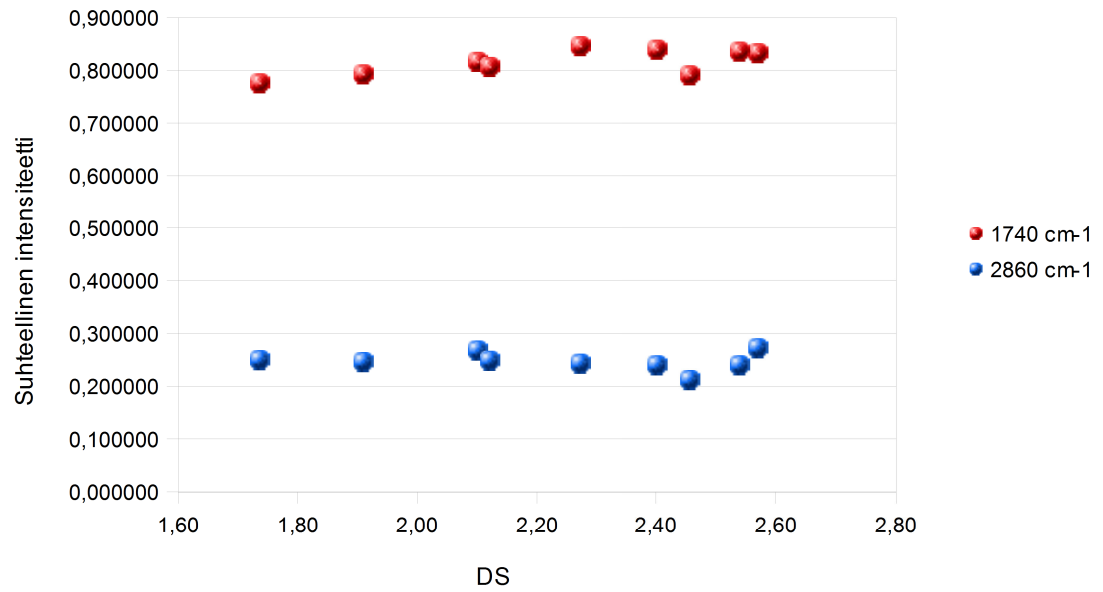
Ionisissa nesteissä tehdyissä reaktioissa käytetyn emäksen määrällä on merkittävä vaikutus. Aggarwal *et al.*¹¹⁴ kuvaama imidatsoliumsuolojen deprotonoituminen reaktiivisiksi nukleofiileiksi lievästi emäksisissä olosuhteissa näkyy selvästi sekä [amim]Cl:ssa että [mmim]Me₂PO₄:ssa tehdyissä tuotteissa. Pienellä pyridiinimäärällä [amim]Cl:ssa tehty reaktio (näyte A-1eq) tuottaa yli 2,0 DS:n omaavan tuotteen, mutta pyridiinimäärän nelinkertaistaminen (näyte A-4eq) romauttaa DS:n alle 0,8:n, mutta 12 eq:lla (näyte A-12eq) se nousee jo yli 1,1:n. [mmim]Me₂PO₄:ssa tehdyissä reaktioissa pyridiinin vaikutus (näytteet M-1eq - M-12eq) on samanlainen, joskaan vaihtelu ei ole yhtä suurta tuotteiden jäädessä kapeammalle DS-välille. [mmim]Me₂PO₄:ssa CaCO_3 :n vaikutus (näytteet M- CaCO_3 -4 - M- CaCO_3 -12) on DS:n suhteen samanlainen kuin pyridiinilläkin. Vaikuttaa siis siltä, että deprotonoidut imidatsoliumsuolat joko reagoivat selluloosan kanssa tai muutoin estävät heksanoyylisubstituenttien pääsyn selluloosan reaktiivisiin kohtiin. Tähän kysymykseen saataisiin ainakin suuntaa antava vastaus tutkimalla alkuaineanalyysillä tai NMR-spektroskopisesti, onko tuotteissa merkittävä määrä tyyppiä, joka kertoisi imidatsoliumsubstituentista.

DP:n suhteen tässä tutkimuksessa käytetyt ioniset nesteet poikkeavat toisistaan selkeästi emäksen määrän muuttuessa. [amim]Cl:ssa pyridiinin määrän lisääntyminen (näytteet A-1eq - A-12eq) näkyy selvänä nousujohteisuutena DP:n suhteen. [mmim]Me₂PO₄:ssa pyridiinin määrän kasvattaminen (näytteet M-1eq - M-12eq) johtaa voimakkaampaan ketjun hajoamiseen, CaCO₃ (näytteet M-CaCO₃-4 - M-CaCO₃-12) taas suojaa selluloosaketjua 8 eq:iin asti, minkä jälkeen ketju alkaa hajota. [mmim]Me₂PO₄:ssa pieni määrä emästä on kuitenkin ketjun pituuden kannalta selvästi parempi kuin täysin emäksetön reaktio (näyte M-emäksetön). [amim]Cl:ssa ei tässä tutkimuksessa tehty emäksetöntä reaktiota, mutta muiden siinä tehtyjen reaktioiden tulosten perusteella voidaan olettaa emäksen olevan välttämätön, jos halutaan saada polymeeriksi kutsuttavaa tuotetta.

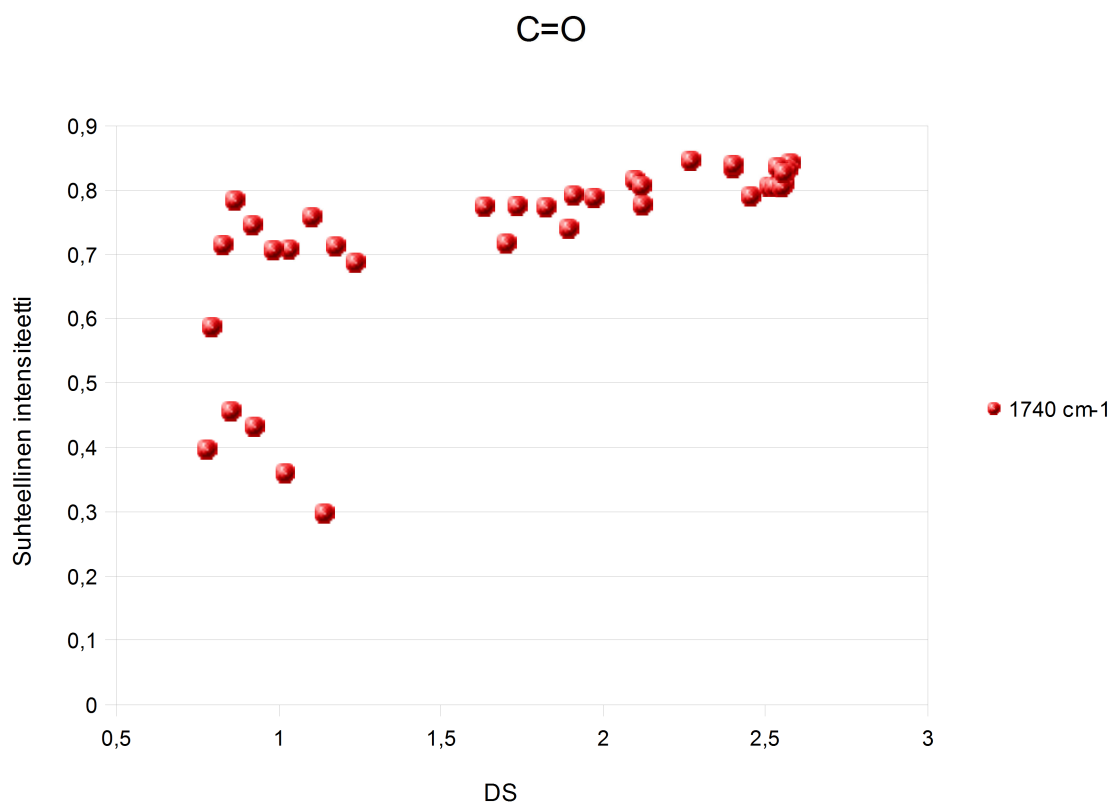
Synteesejä suunniteltaessa on kuitenkin syytä huomata, että pelkkä [amim]Cl:iin tai [mmim]Me₂PO₄:iin liuottaminen ja reaktio-olosuhteissa pitäminen lyhentää selluloosan ketjunpituutta jopa yli 40 % (taulukko 4.4.1.), joten reaktioalustana ne eivät ole kovinkaan houkuttelevia, mikäli halutaan tuottaa mekaanisilta ominaisuuksiltaan hyviä selluloosajohdannaisia.

Kuvassa 5.4. on esitetty IR-spektrin C=O (1740 cm⁻¹) ja -CH₂- (2860 cm⁻¹) -signaalien voimakkuutta DS:n funktiona DMAc/LiCl:ssa 1-72 h -reaktioajoilla tehdyissä tuotteissa (näytteet 1h - 72h). Kuvaajan perusteella on selvää, ettei -CH₂- -signaalin voimakkuudesta voi päätellä lainkaan tuotteen substituutioastetta, mutta C=O -signaalin kasvun perusteella voidaan olettaa myös DS:n kasvaneen. Tarkkuus ei kuitenkaan riitä muuhun kuin hyvin karkeaan arvioon substituutioasteen kasvusta. Kuvaajissa 5.5. ja 5.6. esityt signaalien voimakkuudet DS:n funktiona kaikissa tämän tutkimuksen tuotteissa vahvistavat tätä päätelmää, tosin vain DS:n ollessa yli 1,5.

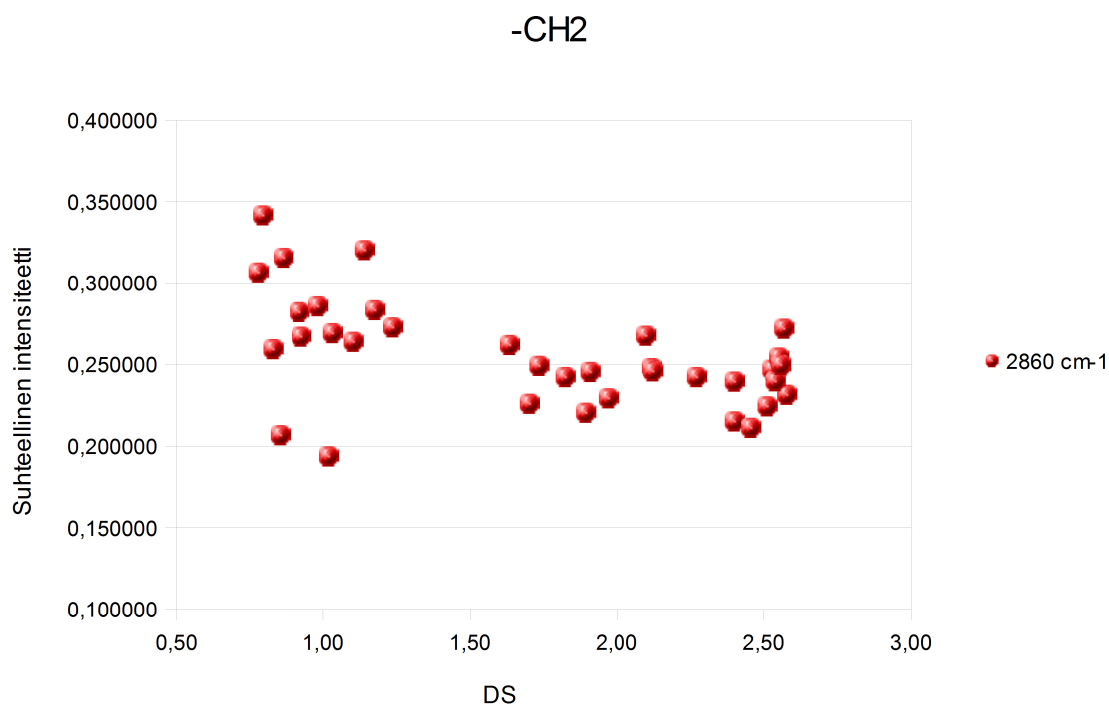
DMAc/LiCl, reaktioaika



Kuvaaja 5.4. Normalisoidujen IR-signaalien voimakkuus DS:n funktiona



Kuvaaja 5.5. Normalisoidun C=O -signaalin voimakkuus DS:n funktiona



Kuvaaja 5.6. Normalisoidun -CH₂- -signaalin voimakkuus DS:n funktiona

6. Yhteenveto

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää HCl:n sitomiseen käytettävän emäksen laadun ja määrän, reaktioajan ja liuottimen vaikutusta mikrokiteisen selluloosan asylointireaktiossa. Reaktiot toteutettiin liuostilassa heksanoyylikloridilla tehtävällä esteröinnillä. Tuotteiden ominaisuuksia tutkittiin ³¹P-NMR- ja IR-spektroskopisesti sekä kokoeksklusiokromatografisesti.

Tutkimuksessa havaittiin [amim]Cl:n ja [mmim]Me₂PO₄:n olevan DMAc/LiCl-liuotinsysteemiä huonompia reaktioalustoja selluloosan substituutioreaktioille, sillä saavutetut substituutioasteet olivat pienempiä ja selluloosaketju lyheni merkittävästi enemmän.

Emäksen käytön synteesituotteen suojelemiseksi reaktion aikaiselta degradaatiolta havaittiin olevan kannattavaa. Emäksenä pyridiini oli kalsiumkarbonaattia parempi paitsi

tuotteiden ominaisuuksien, myös puhdistuksen helppouden kannalta.

Substituutioasteen suhteen DMAc/LiCl:ssa emäksen määrällä ei ollut suurta vaikutusta, mutta ionisissa nesteissä havaittiin aiemmin raportoitu substituutioasteen lasku lievästi emäksisissä olosuhteissa. Kirjallisuuden mukaan tämä lasku johtuu reaktiivisen imidatsoliumnukleofiilin muodostumisesta. Tämä saattaa myös olla syy sille, että DMAc/LiCl:ssa tehtyjen tuotteiden DS oli järjestään korkeampi kuin ionisissa nesteissä tehtyjen. Tässä tutkimuksessa ei tehty rinnakkaisnäytteitä eikä -mittauksia, joten tuloksissa on tiettyä epävarmuutta, mutta yleiset suuntaviivat ovat kyllä näkyvillä. Tämän tutkimuksen perusteella DS:n laskun syytä ei pystytä arvioimaan, mutta lisäanalyysillä syy todennäköisesti voitaisiin selvittää samoista näytteistä.

Tämän tutkimuksen perusteella yli 48 tunnin mittaiset reaktiot ovat turhia, jopa haitallisia tuotteen ominaisuuksien kannalta selluloosaketjun alkaessa hajota. Jo 24 tuntia on riittävä reaktioajaksi. Selluloosan konsentraatiolla liuottimessa ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta tuotteen ominaisuuksiin.

Tässä tutkimuksessa saatujen tulosten varmistamiseksi ja laajemman kuvan saamiseksi olisi hyvä tehdä samantyyppistä tutkimusta kattavammalla näytematriisilla. Se kuitenkin veisi tuhottomasti aikaa, joten tämän tutkimuksen antamat suuntaviivat lienevät riittäviä käyttöön.

III LÄHDELUETTELO

1. Rowell, R.M. *Forest Prod. J.* 56 (4) (2006) 4.
2. Cunha, A.G. ja Gandini, A. *Cellulose* 17 (2010) 875.
3. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., ja Bohn, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 3358.
4. Jain, N., Kumar, A., Chauhan, S. ja Chauhan, S.M.S. *Tetrahedron* 61 (2005) 1015.
5. Kaupp, G. *CrystEngComm* 5 (2003) 117.
6. Nishiyama, Y., Langan, P. ja Chanzy, H. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9074.
7. Granström, M., Kavakka, J., King, A., Majoinen, J., Mäkelä, V., Helaja, J., Hietala, S., Virtanen, T., Maunu, S.-L., Argyropoulos, D.S. ja Kilpeläinen, I. *Cellulose* 15 (2008) 481.
8. Yamamoto, H., Horii, F. ja Hirai, A. *Cellulose* 13 (2006) 327.
9. Atalla, R.H. ja Vanderhart, D.L. *Science* 223 (1984) 283.
10. Fernandes Diniz, J.M.B., Gil, M.H. ja Castro, J.A.A.M. *Wood. Sci. Technol.* 37 (2004) 489.
11. Lu, H. *Introduction to Powder Technology*, Tongji University Press, s. 162-165, 1993; Wang, Q., Cao, J., Huang, J. ja Xu, X. *Polym. Eng. Sci.* 37 (1997) 1091.
12. Chen, Z., Liu, C. ja Wang, Q. *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 1187.
13. Prusov, A.N., Zheleznov, K.N., Alekseeva, O.V., Padokhin, V.A. ja Rozhkova, O.V. *Colloid J+* 64 (2002) 601.
14. Caruso, M.M., Davis, D.A., Shen, Q., Odom, S.A., Sottos, N.R., White, S.R. ja Moore, J.S. *Chem. Rev.* 109 (2009) 5755.
15. Zhang, W., Zhang, X. ja Lu, C. *Comp. Sci. Technol.* 68 (2008) 2479.
16. Hon, D.N.-S. teoksessa *Initiation of Polymerization, ACS Symposium Series, Vol. 212*, American Chemical Society, 1983, luku 20, s. 259.
17. Ott, R.L. *J. Polym. Sci. Part A 2* (1964) 973.
18. Paes, S.S., Sun, S., MacNaughtan, W., Ibbett, R., Ganster, J., Foster, T.J. ja Mitchell, J.R. *Cellulose* 17 (2010) 693.
19. Dushkin, A.V., Troitskaya, I.B., Boldyrev, V.V. ja Grigor'ev, I.A. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 54 (2005) 1155.
20. Altunina, L.K., Gossen, L.P., Tikhonove, L.D. ja Yarmukhametova, E.G. *Russ. J. App. Chem.* 75 (2002) 166.
21. Mikushina, I.V., Troitskaya, I.B., Dushkin, A.V., Ol'khov, Y.A. ja Bazarnova, N.G.

- Chem. Sustainable. Dev. 11* (2003) 363.
22. Howsmon, J.A. ja Marchessault, R.H. *J. Appl. Polym. Sci. 1* (1959) 313.
 23. Qiu, W., Zhang, F., Endo, T. ja Hirotsu, T. *J. App. Polym. Sci. 91* (2004) 1703.
 24. Zhao, H., Kwak, J.H., Wang, Y., Franz, J.A., White, J.M. ja Holladay, J.E. *Energ. Fuel. 20* (2006) 807.
 25. Matteazzi, P. ja Basset, D. *U.S. Pat. 5,702,060* (1997).
 26. Kwan, C.C., Ghadiri, M., Papadopoulos, D.G. ja Bentham, A.C. *Chem. Eng. Technol. 26* (2003) 185.
 27. Wang, Q., Cao, J., Huang, J. ja Xu, X. *Polym. Eng. Sci. 37* (1997) 1091.
 28. Zhang, W., Liang, M. ja Lu, C. *Cellulose 14* (2007) 447.
 29. Saafan, A.A., Sakran, M.A. ja Abou-Sekkina, M.M. *Isotopenpraxis 25* (1989) 502.
 30. Roy, D., Semsilar, M., Guhtrie, J.T. ja Perrier, S. *Chem. Soc. Rev. 38* (2009) 2046.
 31. Borsa, J., Tóth, T., Takács, E. ja Hargittai P. *Radiat. Phys. Chem. 67* (2003) 509.
 32. Wach, R.A., Mitomo, H., Nagasawa, N. ja Yoshii, F. *Nucl. Instrum. Meth. B 211* (2003) 533.
 33. Kovalev, G.V. ja Bugaenko, L.T. *High Energ. Chem. 37* (2003) 209.
 34. Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa, J., Papp, J., Hargittai, P. ja Korecz, L. *Nucl. Instrum. Meth. B 236* (2005) 259.
 35. Hassan, M.M., Islam, M.R. ja Khan, M.A. *Polym.-Plast. Technol. 44* (2005) 833.
 36. Hon, D.N.-S. ja Chan, H.-C. teoksessa *Graft Copolymerization of Lignocellulosic Fibres, ACS Symposium Series, Vol. 187*, American Chemical Society, 1982, luku 8, s. 101.
 37. Bongiovanni, R., Zeno, E., Pollicino, A., Serafini, P.M. ja Tonelli, C. *Cellulose 18* (2011) 117.
 38. Zubaidi ja Hirotsu, T. *J. App. Polym. Sci. 61* (1996) 1579.
 39. Östenson, M., Järund, H., Toriz, G. ja Gatenholm, P. *Cellulose 13* (2006) 157.
 40. Bataille, P., Dufourd, M. ja Sapiéha, S. *Polym. Int. 34* (1994) 387.
 41. Gaiolas, C., Costa, A.P., Nunes, M., Silva, M.J.S. ja Belgacem, M.N. *Plasma Process. Polym. 5* (2008) 444.
 42. Vander Wielen, L.C. ja Ragauskas, A.J. *Eur. Polym. J. 40* (2004) 477.
 43. Kwatra, H.S., Caruthers, J.M. ja Tao, B.Y. *Ind. Eng. Chem. Res. 31* (1992) 2647.
 44. Vaca-Garcia, C. ja Borredon, M.E. *Bioresource Technol. 70* (1999) 135.

45. Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L.A. ja Lindström, T. *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3434.
46. Qiu, W., Endo, T. ja Hirotsu, T. *J. App. Polym. Sci.* 94 (2004) 1326.
47. Rabinovich, M.L., Melnick, M.S. ja Bolobova, A.V. *Biochemistry (Moscow)* 64 (8) (2002) 850.
48. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, T., Ikkala, O. ja Lindström, T. *Biomacromolecules* 8 (2007) 1934.
49. Foody, P. *U.S. Pat.* 4,461,648 (1984).
50. Mason, W.H. *U.S. Pat.* 1,578,609 (1926).
51. Cherian, B.M., Leão, A.L., de Souza, S.F., Thomas, S., Pothan, L.A. ja Kottaisamy, M. *Carbohyd. Polym.* 81 (2010) 720.
52. Cherian, B.M., Pothan, L.A., Chung, T.N., Mennig, G. Kottaisamy, M. ja Thomas, S. *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 5617.
53. Stelte, W. ja Sanadi, A.R. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 11211.
54. Yoshida, A., Miyazaki, T., Ishida, E. ja Ashizuka M. *Phosphorus Res. Bull.* 17 (2004) 197.
55. Zhang, F., Qiu, W., Yang, L., Endo, T. ja Hirotsu, T. *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 24.
56. Berliotz, S., Stinga, C., Condoret, J. ja Samain, D. *Int. J. Chem. React. Eng.* 6 (2008) A2.
57. Dankovich, T.A. ja Hsieh, Y.-L. *Cellulose* 14 (2007) 469.
58. Pantze, A., Karlsson, O. ja Westermarck, U. *Holzforschung* 62 (2008) 136.
59. Morris, C.E., Morris, N.M. ja Trask-Morrell, B.J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 950.
60. Pantze, A. *Studies of Ester Formation on a Cellulose Matrix*, lisensiaattitutkielma, Luulajan teknillinen yliopisto, Skellefteå, 2006.
61. Domburg, G., Sharapova, T., Košíková, B. ja Joniak, D. *Cellulose Chem. Technol.* 18 (1984) 395.
62. Thiebaud, S. ja Borredon, M.E. *Bioresource Technol.* 52 (1995) 169.
63. Biswas, A., Shogren, R.L. ja Willett, J.L. *Biomacromolecules* 6 (2005) 1843.
64. Peydecastaing, J., Girardeau, S., Vaca-Garcia, C. ja Borredon, M.E. *Cellulose* 13 (2005) 95.

65. Kim, U.-J. ja Kuga, S. *Cellulose* 7 (2000) 287.
66. Kim, U.-J. ja Kuga, S. *Thermochim. Acta* 369 (2001) 79.
67. Achwal, W.B. ja Narayan, T.V. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 6 (1967) 278.
68. Hearon, W.M., Witte, J.F. ja Lo, C.F. *U.S. Pat.* 4,082,743 (1978).
69. Hon, D.N.-S. *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 1487.
70. Popa, M., Ionescu, P.C. ja Vasiliu-Oprea, C. *Cellulose Chem. Technol.* 28 (1994) 129.
71. Vasiliu-Oprea, C. ja Medvichi, C. *Cellulose Chem. Technol.* 26 (1992) 11
72. Annergren, G.E., Linblad, P.O. ja Pettersson, B. *Pulp Paper Mag. Can.* 78 (1977) 7: 25.
73. Gordon, R.G. *U.S. Pat.* 4,107,426 (1978).
74. Yuan, H., Nishiyama, Y. ja Kuga, S. *Cellulose* 12 (2005) 543.
75. Simonson, R. ja Rowell, R.M. *Proceedings of the 5th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium* (2000) 190.
76. Cremonesi, P. *Cell. Chem. Technol.* 2 (1968) 145.
77. Berliotz, S., Molina-Boisseau, S., Nishiyama, Y. ja Heux, L. *Biomacromolecules* 10 (2009) 2144.
78. Blais, M. *U.S. Pat.* 4,334,060 (1982).
79. Havimo, M., Jalomäki, J., Granström, M., Rissanen, A., Iivanainen, T., Kemell, M., Heikkilä, M., Sipi, M. ja Kilpeläinen, I. *Packag. Technol. Sci.* 24 (2011) 249.
80. Garnett, J.L., Ng, L.-T. ja Viengkhou, V. *Radiat. Phys. Chem.* 56 (1999) 387.
81. Heinze, T. ja Liebert, T. *Macromol. Symp.* 208 (2004), 167.
82. Heinze, T., Liebert, T.F., Pfeiffer, K.S. ja Hussain M.A. *Cellulose* 10 (2003) 283.
83. Joly, N., Granet, R., Branland, P., Verneuil, B. ja Krausz, P. *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 1266.
84. Köhler, S. ja Heinze, T. *Cellulose* 14 (2007) 489.
85. Heinze, T., Dorn, S., Schöbitz, M., Liebert, T., Köhler, S. ja Meister, F. *Macromol. Symp.* 262 (2008) 8.
86. Heinze, T., Schwikal, K. ja Barthel, S. *Macromol. Biosci.* 5 (2005) 520.
87. Ass, B.A.P., Frollini, E. ja Heinze, T. *Macromol. Biosci.* 4 (2004) 1008.
88. Habibi, Y., Goffin, A.-L., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P. ja Dufresne, A. *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 5002.

89. Potthast, A., Rosenau, T., Sartori, J., Sixta, H. ja Kosma, P. *Polymer* 44 (2003) 7.
90. Pinkert, A., Marsh, K.N., Pang, S. ja Staiger, M.P. *Chem. Rev.* 109 (2009) 6712.
91. Fidale, L.C., Possidonio, S. ja El Seoud, O.A. *Macromol. Biosci.* 9 (2009) 813.
92. Cuissinat, C. ja Navard, P. *Macromol. Symp.* 244 (2006) 1.
93. Swatlowski, R.P., Spear, S.K., Holbrey, J.D. ja Rogers, R.D. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4974.
94. Cuissinat, C. ja Navard, P. *Macromol. Symp.* 244 (2006) 19.
95. Granström, M., Havimo, M., Heikkilä, M. ja Kilpeläinen, I. *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 639.
96. Mazza, M., Catana, D.-A., Vaca-Garcia, C. ja Cecutti, C. *Cellulose* 16 (2009) 207.
97. Welton, T. *Coordin. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459.
98. McCormick, C.L., Callais, P.A. ja Hutchinson, B.H.Jr. *Macromolecules* 18 (1985) 2394.
99. Tosh, B., Saikia, C.N. ja Dass, N.N. *Carbohydr. Res.* 327 (2000) 345.
100. El Seoud, O.A., Koschella, A., Fidale, L.C., Dorn, S. ja Heinze, T. *Biomacromolecules* 8 (2007) 2629.
101. Krossing, I., Slattery, J.M., Daguinet, C., Dyson, P.J., Oleinikova, A. ja Weingärtner, H. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13427.
102. Graenacher, C. *U.S. Pat.* 1,943,176 (1934).
103. Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 341.
104. Seddon, K.R. *Ionic Liquids in Synthesis*, 2.p., Wiley-VCH, Saksa, 2007, s. XI.
105. Laus, G., Bentivoglio, G., Schottenberger, H., Kahlenberg, V., Kopacka, H., Röder, T. ja Sixta, H. *Lenzinger Berichte* 84 (2005) 71.
106. Pham, T.P.T., Cho, C.-W. ja Yun, Y.-S. *Water Res.* 44 (2010) 352.
107. Zhu, S., Chen, R., Wu, Y., Chen, Q., Zhang, X. ja Yu, Z. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 23 (2009) 207.
108. Barthel, S. ja Heinze, T. *Green Chem.* 8 (2006) 301.
109. Bradaric, C.J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A.J. ja Zhou, Y. *Green Chem.* 5 (2003) 143.
110. Burrell, A.K., Del Sesto, R.E., Baker, S.N., McCleskey, T.M. ja Baker, G.M. *Green Chem.* 9 (2007) 449.
111. Nockemann, P., Binnemans, K. ja Driesen, K. *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 131.

112. Clare, B., Sirwardana, A. ja MacFarlane, D.R. *Top. Curr. Chem.* 290 (2009) 1.
113. Ebner, G., Schiehser, S., Potthast, A. ja Rosenau, T. *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 7322.
114. Aggarwal, V.K., Emme, I. ja Mereu, A. *Chem. Commun.* (2002) 1612.
115. Wu, J., Zhang, J., Zhang, H., He, J., Ren, Q. ja Guo, M. *Biomacromolecules* 5 (2004) 266.
116. Zhang, H., Wu, J., Zhang, J. ja Jiasong, H. *Macromolecules* 38 (2005) 8272.
117. Kuang, Q.-L., Zhao, J.-C., Niu, Y.-H., Zhang, J. ja Wang, Z.-G. *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 10234.
118. Kuhlmann, E., Himmler, S., Giebelhaus, H. ja Wasserscheid, P. *Green Chem.* 9 (2007) 233.
119. Xie, H., King, A., Kilpeläinen, I., Granström, M. ja Argyropoulos, D.S., *Biomacromolecules* 8 (2007) 3740.
120. Gräbner, D., Liebert, T. ja Heinze, T. *Cellulose* 9 (2002) 193.
121. King, A.W.T., Jalomäki, J., Granström, M., Argyropoulos, D.S., Heikkinen, S. ja Kilpeläinen, I. *Anal. Method.* 2 (2010) 1499.
122. King, A.W.T., Kilpeläinen, I., Heikkinen, S., Järvi, P. ja Argyropoulos, D.S. *Biomacromolecules* 10 (2009) 458.
123. Westermarck, U. ja Gustafsson, K. *Holzforschung* 48 (1994) Suppl. 146.
124. Liu, C.-F., Sun, R.-C., Zhang, A.-P., Qin, M.-H., Ren, J.-L. ja Wang, X.-A. *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 2399.