



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Joninio skysčio išplovimo iš celiuliozės pluošto tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Vaiva Laurutytė

Projekto autorė

v. m. d. Edvinas Krugly

Vadovas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas
Cheminės technologijos fakultetas

Joninio skysčio išplovimo iš celiuliozės pluošto tyrimas

Baigiamasis magistro projektas
Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Vaiva Laurutyte

Projekto autorė

v. m. d. Edvinas Krugly

Vadovas

Prof. dr. Gintaras Denafas

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Vaiva Laurutytė

Joninio skysčio išplovimo iš celiuliozės pluošto tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Vaiva Laurutytė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Laurutytė Vaiva. Joninio skysčio išplovimo iš celiuliozės pluošto tyrimas. Magistro baigiamasis projektas vadovas v. m. d. Edvinas Krugly; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Aplinkos inžinerija (E03), Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: Elektroverpimas, celiuliozė, pluoštas, regeneracija, joninis skystis.

Kaunas, 2021. 61 p.

Santrauka

Didelis poreikis kurti naujas ekologiškas medžiagas paskatino žmones sutelkti dėmesį į natūralius išteklius, nes neskaidomi plastikai ir jų esami natūralaus apdorojimo metodai tapo grėsme aplinkai ir išsekvoja daug ribotų naftos išteklių. Celiuliozė yra labiausiai paplitęs biologinis polimeras žemėje ir yra laikomas beveik neišsenkančiu žaliavos šaltiniu. Dėl stiprios tarpmolekulinės ir molekulinės sąveikos, atsirandančios dėl vandenilio jungimosi, ir standžios struktūros, celiuliozė nėra lengvai perdirbama, nesilydo ir netirpsta įprastiniuose tirpikliuose.

Šiame magistro baigiamajame projekte pristatomi atlikti joninio skysčio iš celiuliozės pluošto išplovimo tyrimo rezultatai. Tyrimo tikslas – ištirti celiuliozės regeneracijos metu liekančio joninio skysčio išplovimą įtakančius parametrus. Atlikus literatūros šaltinių analizę buvo apžvelgta celiuliozė, jos struktūra ir gavimas, savybės ir pritaikymo sritys. Taip pat nagrinėti joniniai skysčiai, jų charakteristika ir kaip jie sąveikaudami su celiulioze ją tirpina. Tyrimų metodikos dalyje aprašytas tyrimų planas, jų eiga, naudojamos priemonės ir pasirinkti analitiniai metodai. Tyrimų rezultatų dalyje nustatyta, kad didesnis naudojamas vandens tūris praplovimui gerina celiuliozės pluošto koaguliaciją, bei celiuliozės pluošto formavimąsi. Taip pat kartojant praplovimą daugiau kartų arba didinant etanolio tirpalo koncentraciją, nustatytas geresnis joninio skysčio pašalinimas. Daroma išvada, kad pasirinktas joninis skystis – 1-butil-3-metilimidazolio acetatas gali būti puiki alternatyva daug brangesniems ir aplinkai mažiau draugiškiems joniniams skysčiams pakeisti.

Laurutyté Vaiva. A Study of Ionic Liquid Leaching from Cellulose Fibers. Master's Final Degree Project supervisor v. m. d. Edvinas Krugly; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental Engineering (E03), Engineering Sciences.

Keywords: Electrospinning, cellulose, fiber, regeneration, ionic liquid.

Kaunas, 2021. 61 pages.

Summary

The great need to develop new environmentally friendly materials has led people to focus on natural resources, as non-degradable plastics and their existing natural processing methods have become a threat to the environment and deplete many limited oil resources. Cellulose is the most common biological polymer on earth and is considered an almost inexhaustible source of raw material. Due to the strong intermolecular and molecular interactions resulting from hydrogen bonding and the rigid structure, cellulose is not easily recyclable, does not melt, and does not dissolve in conventional solvents.

This master's thesis presents the results of the ionic liquid leaching study from cellulose fiber. The aim of the study was to investigate the parameters influencing the leaching of the ionic liquid remaining during cellulose regeneration. After the analysis of literature sources, cellulose, its structure and production, properties and areas of application were reviewed. Ionic liquids, their characteristics and how they dissolve it in interaction with cellulose have also been studied. The research methodology section describes the research plan, its course, tools used and selected analytical methods. In the part of the research results it was established that the higher volume of water used for washing improves the coagulation of cellulose fiber, as well as the formation of cellulose fiber. Also, repeating the wash more times or increasing the concentration of the ethanol solution resulted in better ionic liquid removal. It is concluded that the chosen ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazole acetate, can be a great alternative to much more expensive and less environmentally friendly ionic liquids.

Turinys

Lentelių sąrašas.....	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas.....	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Celiuliozės struktūra ir jos šaltiniai	12
1.1.1. Celiuliozės šaltiniai	12
1.1.2. Celiuliozės savybės	14
1.1.3. Celiuliozės pritaikymo sritys	15
1.2. Celiuliozės perdirbimas	16
1.3. Joniniai skysčiai.....	18
1.3.1. Joninių skysčių charakteristika.....	18
1.3.2. Joniniai skysčiai ir celiuliozės tirpalas	19
1.3.3. 1-butil-3-metilimidazolio acetatas.....	20
1.3.4. 1-decil-3-metilimidazolio chloridas	21
1.3.5. 1-etil-3-metilimidazolio acetatas	22
1.4. Celiuliozės gaminių formavimas iš joninio skysčio tirpalų.....	23
1.4.1. Sauso srauto šlapio verpimo metodas (<i>dry-jet wet spinning</i>).....	23
1.4.2. Elektrinis verpimas	24
1.5. Joninio skysčio likučių pašalinimas ir jo svarba siekiant gauti pluoštinę struktūrą.....	25
1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	28
2. Tyrimų metodika	29
2.1. Tyrimo eiga	29
2.1.1. Medžiagos.....	29
2.2. Tyrimo metodika	29
2.2.1. Tirpalų paruošimas	29
2.2.2. Tyrimo stendas - Elektroverpimas.....	29
2.2.3. Išplovimo tyrimo eiga.....	30
2.3. Tyrimo planas	31
2.4. Celiuliozės pluošto analitiniai metodai	32
2.4.1. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM).....	32
2.4.2. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR)	34
2.4.3. Rentgeno spindulių difrakcija (XRD)	35
2.4.4. Kietafazis branduolių magnetinis rezonansas (MBR).....	36
2.4.5. Mechaninės savybės	37
2.5. Celiuliozės tirpalo analitiniai metodai.....	37
2.5.1. Celiuliozės tirpalo dinaminės klampos matavimas	37
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	38
3.1. Pluošto morfologija	38
3.1.1. Bandymo prieš tyrimą rezultatai	38
3.1.2. Mėginiai pradinėmis tyrimo sąlygomis	39
3.1.3. Mėginiai suformuoti keičiant tyrimo sąlygas.....	40
3.2. Funkcinės grupės ir joninio skysčio likučiai	46
3.2.1. Celiuliozės ir JS pikai FTIR spektre.....	46
3.3. Celiuliozės pluošto kristališkumas	51
3.3.1. Kietafazis MBR	53
3.3.2. Mechaninės pluošto savybės tempiant	55

Išvados	57
Literatūros sąrašas	58

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Augalinių pluoštų rūšys [9].....	13
2 lentelė. Tyrimo planas	31
3 lentelė. Mėginiai nepratekančios vonelės sąlygomis.....	38
4 lentelė. Mėginiai pratekančios vonelės sąlygomis	38
5 lentelė. Mėginiai skirtingomis tyrimo sąlygomis (skirtingi JS) (pradinis taškas)	39
6 lentelė. Mėginiai suformuoti keičiant sąlygas pirmame etape	41
7 lentelė. Mėginiai suformuoti keičiant antro etapo sąlygas	42
8 lentelė. Mėginiai suformuoti keičiant trečiojo etapo sąlygas	43
9 lentelė. Mėginiai tikėtinomis geriausiomis tyrimo sąlygomis naudojant skirtingus JS (palyginimui)	44
10 lentelė. Mėginiai tikėtinomis blogiausiomis tyrimo sąlygomis naudojant skirtingus JS (palyginimui)	45

Paveikslų sąrašas

1 pav. Celiuliozės cheminė struktūra [7]	12
2 pav. Pluoštų rūšys ir jų klasifikacija [8]	13
3 pav. 1-butil-3-metilimidazolio acetato struktūrinė formulė [28].....	20
4 pav. 1-butil-3-metilimidazolio acetato IR spektras [29].....	21
5 pav. 1-decil-3metilimidazolio chlorido struktūrinė formulė [30].....	21
6 pav. 1-etil-3-metilimidazolio acetato struktūrinė formulė [31]	22
7 pav. 1-etil-3-metilimidazolio acetato FTIR spektras [31]	22
8 pav. Sauso srauto šlapio verpimo schema [36].....	24
9 pav. Regeneruoto BC pluošto skerspjūvio SEM vaizdas [37].....	24
10 pav. Elektrinio verpimo schema [39]	25
11 pav. Celiuliozės pluoštų SEM vaizdai esant skirtingoms celiuliozės koncentracijoms ir skirtingiems AMMIMCl / DMSO santykiams. (a) 1 % masės, 1: 0; (b) 3 % masės, 1: 2; (c) 5 % masės, 1: 2; (d) 5 % masės, 1: 4; a) aliuminio folija buvo naudojama kaip kolektorius; (b – d) kaip kolektorius buvo naudojamas besisukantis vielinis būgnas [38].....	26
12 pav. SEM vaizdai iš elektriniu būdu išverptų celiuliozės pluoštų, gautų iš tirpalų, kurių skirtingas celiuliozės kiekis yra a- 1,5 % masės, b - 2,4 % masės, c - 3 % masės, d - 4 % masės, e - 5 % masės ir f – 4 % masės, pridėjus DMSO [40]	27
13 pav. SEM vaizdai iš elektrinio verpimo metodu gautų celiuliozės pluoštų [37].....	28
14 pav. Celiuliozės iš joninio skysčio elektros verpimo principinė schema	30
15 pav. SEM įrenginio brėžinys [42].....	33
16 pav. FTIR metodo veikimo principas [43]	34
17 pav. XRD difraktometras [45].....	36
18 pav. Pradinės celiuliozės FTIR spektras	46
19 pav. Celiuliozės suvilgintos JS1 FTIR spektras	47
20 pav. Mėginių keičiant antrojo etapo išplovimo sąlygas FTIR spektrai: A – M20-JS1, B – M21-JS1, C – M22-JS1, D – M23-JS1, E – M24-JS1	48
21 pav. Mėginių keičiant trečiojo etapo išplovimo sąlygas FTIR spektrai: A – M31-JS1, B – M32-JS1, C – M33-JS1, D – M34-JS1.....	49
22 pav. Mėginių tikėtinomis geriausiomis tyrimo sąlygomis FTIR spektrai: A – M41-JS1, B – M42-JS2, C – M43-JS3	50
23 pav. Mėginių tikėtinomis blogiausiomis tyrimo sąlygomis FTIR spektrai: A – M51-JS1, B – M52-JS2, C – M53-JS3	51
24 pav. Pradinės celiuliozės (PC) ir celiuliozės suvilgytos JS1 (PCJS) XRD grafikas.....	52
25 pav. Mėginių suformuotų keičiant tyrimo sąlygas XRD grafikai: A – keičiant praplovimo kartų kiekį, B – keičiant etanolio procentinę koncentraciją.....	52
26 pav. Mėginių suformuotų tikėtinomis geriausiomis (kairėje) ir blogiausiomis (dešinėje) sąlygomis XRD grafikai	53
27 pav. 1H - 13C CP MBR spektrai, gauti tirtiems mėginiamis	54
28 pav. 1H - 13C CP MBR spektrai, gauti tirtiems mėginiamis. Punktyru apvesti nustatyti JS pikai.....	54
29 pav. Mėginiamis nustatytos maksimalios tempimo jėgos duomenys.....	55
30 pav. Mėginiamis nustatyto tempimo jėgos stiprio duomenys	56
31 pav. Mėginiamis nustatyto elastingumo modulio duomenys	56

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

JS – joninis skystis;

DMIMCl – 1-decil-3-metilimidazolio chloridas;

BMIMCl – 1-butil-3-metilimidazolio chloridas;

BMIMAc – 1-butil-3metilimidazolio acetatas;

EMIMAc – 1-etil-3-metilimidazolio acetatas.

BC – bakterinė celiuliozė;

SEM – skenuota elektroninė mikroskopija;

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

XRD – rentgeno spindulių difrakcija;

MBR – branduolių magnetinis rezonansas;

AMIMCl - 1-alil-3-metilimidazolio chloridas;

DMSO – dimetilsulfoksidas;

PC – pradinė celiuliozė;

PCJS – pradinė celiuliozė suvilgyta joniniame skystyje JS1.

Terminai:

Elektroverpimas - elektros verpimas yra pluošto gamybos metodas, naudojant elektrinę jėgą, norint ištraukti įkrautus polimero tirpalų siūlus, arba polimeras ištirpsta iki pluošto skersmens maždaug šimto nanometrų tvarka.

Liofilizacija – šaldymas džiovinant yra žemos temperatūros dehidratacijos procesas, kurio metu produktas užšaldomas, sumažinamas slėgis, tada ledas pašalinamas sublimuojant.

Joninis skystis – joninis skystis yra skystos būsenos druska. Kai kuriuose kontekstuose šis terminas buvo apribotas druskomis, kurių lydymosi temperatūra yra žemesnė už kokią nors sutartinę temperatūrą, pavyzdžiui, 100 °C.

Regeneracija – cheminiame procese vartotos medžiagos atgavimas, atnaujinimas.

Regeneruota celiuliozė – medžiagų klasė, gaminama konvertuojant natūralią celiuliozę į tirpų celiuliozės darinį ir po to regeneruojant, paprastai sudarant arba pluoštą (pvz., viskozę), arba plėvelę (pvz., celofaną).

Įvadas

Didelis poreikis kurti naujas ekologiškas medžiagas paskatino žmones sutelkti dėmesį į natūralius išteklius, nes neskaidomi plastikai ir jų esami natūralaus apdorojimo metodai tapo grėsme aplinkai ir išekvoja daug ribotų naftos išteklių. Be to, vienas iš dabartinės polimerų perdirbimo pramonės rūpesčių yra didelis lakiųjų organinių tirpiklių, kaip skystų terpių, naudojimas polimerų sintezei, ekstrahavimui ir formavimui. Naujausia reguliavimo kontrolė buvo nuosekliai nukreipta į pramoninių teršalų kiekio mažinimą. Didžiąją šio proceso dalį sudaro kruopštus medžiagų ir tirpiklių parinkimas bei mažiau kenksmingų ar perdirbamų alternatyvų paieška. Todėl didesnis dėmesys skiriamas natūraliai išeinančių polimerų naudojimui ir jų aplinkai nekenksmingoms technologijoms [1].

Celiuliozė yra labiausiai paplitęs biologinis polimeras žemėje ir yra laikomas beveik neišsenkančiu žaliavos šaltiniu. Ji ilgą laiką buvo naudojama daugelyje pramonės šakų, pavyzdžiui, tekstilės, popieriaus, maisto ir daugelyje kitų pramonės šakų. Išradus sintetinius polimerus, celiuliozės svarba pramonėje sumažėjo. Tačiau pastarąjį dešimtmetį susidomėjimas celiulioze vėl grįžo dėl jos aplinkai nekenksmingų savybių, tokių kaip biologinis skaidumas, atsinaujinimas ir tvarumas [2].

Dėl stiprios tarpmolekulinės ir molekulinės sąveikos, atsirandančios dėl vandenilio jungimosi, ir standžios struktūros, celiuliozė nėra lengvai perdirbama, nesilydo ir netirpsta įprastiniuose tirpikliuose. Norint rasti veiksmingas ir ekologiškas tirpiklių sistemas, kelis dešimtmečius buvo dedamos didžiulės pastangos. Vienas iš tirpiklių - joninis skystis turi daug privalumų, tokių kaip didelis terminis ir cheminis stabilumas ir paprastas perdirbimo procesas [2]. Tačiau problema yra tai, kad norint gauti pluoštinę struktūrą (nanopluoštą) reikia kuo efektyviau pašalinti joninį skystį. Nano masto celiuliozės pluoštai gali būti naudojami įvairiose taikymo srityse, tokiose kaip audinių inžinerija, žaizdų tvarstymas ir filtravimas [3]. Tarp nanopluošto paruošimo procesų elektrinis verpimas sulaukė didelio dėmesio dėl savo paprastumo ir efektyvumo [4].

Temos aktualumas – kadangi celiuliozė yra plačiausiai paplitęs polimeras žemėje jos perdirbimas ir atgavimas yra svarbus aplinkosauginių resursų valdyme. Atgautas ir panaudotas celiuliozės kiekis mažintų miškų kirtimus, atliekų kiekius ir pramoninę taršą išgaunant celiuliozę. Taip pat dabartiniai naudojami joniniai skysčiai celiuliozės regeneravimui yra brangūs ir ne ekologiški. Atgautas celiuliozės pluoštas galėtų būti naudojamas kompozitų gamybai.

Tyrimo objektas – joninio skysčio išplovimo iš celiuliozės pluošto procesas.

Tyrimo tikslas – ištirti celiuliozės regeneracijos metu liekančio joninio skysčio išplovimą įtakojančius parametrus.

Tyrimo uždaviniai:

1. šlapiojo elektroverpimo metodu suformuoti perdirbamos celiuliozės pluoštą.
2. atlikti joninio skysčio išplovimo iš celiuliozės pluošto tyrimą.
3. ištirti regeneruotos celiuliozės fizikines, chemines ir mechanines savybes.
4. nustatyti proceso parametrų įtaką regeneruotos celiuliozės savybėms.

1. Literatūros apžvalga

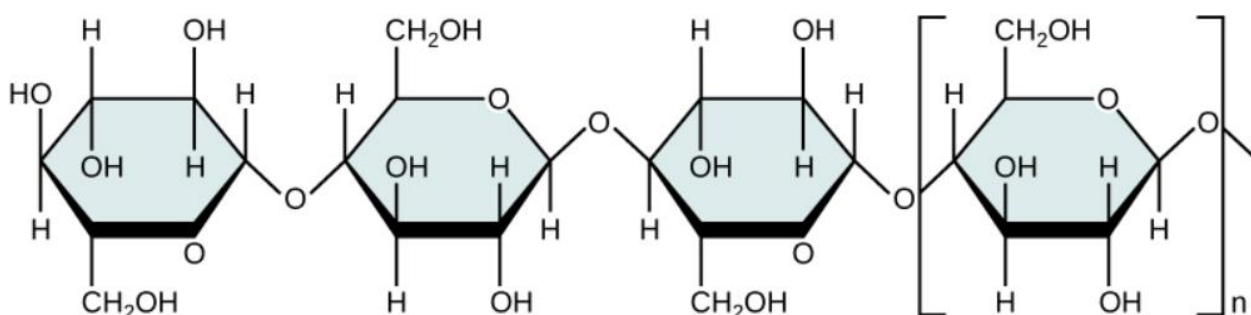
1.1. Celiuliozės struktūra ir jos šaltiniai

Celiuliozė yra organinis junginys, kurio formulė $(C_6H_{10}O_5)_n$, polisacharidas, susidedantis iš tiesinės grandinės, susidedančios iš kelių šimtų iki daugelio tūkstančių β (1 → 4) susietų D-gliukozės vienetų (žr. 1 pav.). Celiuliozė yra svarbus žaliųjų augalų, daugelio dumblių ir oomicetų formų, pirminės ląstelės sienelės struktūrinis komponentas. Kai kurios bakterijų rūšys išskiria ją, kad susidarytų bioplėvelė.

Celiuliozė yra gausiausias organinis polimeras Žemėje [5]. Celiuliozės kiekis medvilnės pluošte yra 90 %, medienos – 40–50 %, o džiovintų kanapių – apie 57 % [7]. Celiuliozė daugiausia naudojama kartonui ir popieriui gaminti. Mažesni kiekiai paverčiami įvairiaisiais dariniais, tokiais kaip celofanas ir viskozė. Energetinių augalų celiuliozės pavertimas biokuru, pavyzdžiui, celiuliozės etanoliu, yra kuriamas kaip atsinaujinantis kuro šaltinis. Pramonės tikslais naudojama celiuliozė daugiausia gaunama iš medienos plaušienos ir medvilnės [6].

Celiuliozė gali būti laikoma „žalia“ medžiaga dėl kelių priežasčių. Celiuliozė yra polisacharidas (arba angliavandenilis) ir turi minimalų pavojų aplinkai ir sveikatai. Tai rodo įvairios celiuliozės formos, kurias Amerikos maisto ir vaistų administracija patvirtino naudoti daugelyje maisto produktų ir medicinos pramonės produktų, tokių kaip celofanas, dirbtinės ašaros, maisto priedai (tirštikliai, emulsijos stabilizatorius, skaidulos), lėtiniam žaizdų gydymui (audinių inžinerijos struktūrai, dirbtinėms kraujagyslėms, kremzlės ir kt.) ir kaip užpildanti medžiaga vaistų tabletėse. Be to, celiuliozės šaltiniai yra tvarūs, biologiškai skaidūs, neutralūs anglies dioksido kiekiui ir kelia nedidelę riziką aplinkai ir sveikatai. Taip pat celiuliozę galima perdirbti pramoniniu mastu ir už mažas sąnaudas.

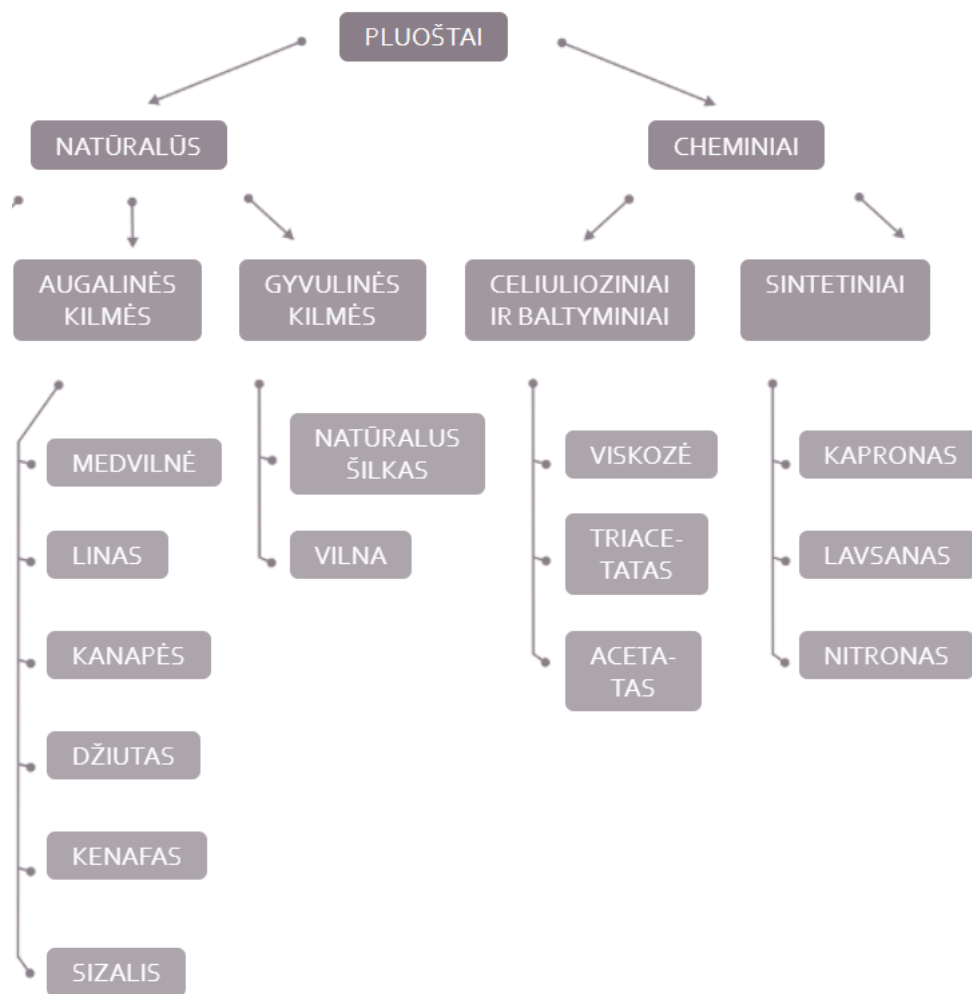
Vykdam chemiņį procesą, žinomą kaip minkštėjimas, ligninas pašalinamas iš medienos, o pluoštai yra išskiriami skirtingo grynumo kaip popieriaus masė popieriui spausdinti arba kaip tirpi celiuliozė celiuliozės dariniams arba regeneruota celiuliozė. Du labiausiai paplitę cheminės plaušienos procesai yra Krafto plaušienos procesas, taip pat žinomas kaip sulfato celiuliozė ir sulfito celiuliozės procesas. Taip pat yra (termo-) mechaninis minkštėjimas ir kombinuoti procesai.



1 pav. Celiuliozės cheminė struktūra [7]

1.1.1. Celiuliozės šaltiniai

Celiuliozės šaltiniai gali būti kelių rūšių: natūralūs ir sintetiniai.



2 pav. Pluoštų rūšys ir jų klasifikacija [8]

Gamtiniai pluoštai – tai natūralūs pluoštai gaminami iš augalinių, gyvūninių ir mineralinių šaltinių. Natūralius pluoštus galima klasifikuoti pagal jų kilmę.

Augalinis pluoštas – dažniausiai susideda iš celiuliozės, pavyzdžiui, medvilnės, džiuto, linų, pluoštinės bėmerijos, sizalio ir kanapių. Celiuliozės pluoštai naudojami popieriaus ir audinių gamybai. Šis pluoštas gali būti toliau skirstomas į šiuos:

1 lentelė. Augalinių pluoštų rūšys [9]

Kategorija	Apibūdinimas	Pavyzdžiai	Celiuliozės %
Sėklų pluoštai	Pluoštai surinkti iš sėklų ar sėklų „dėklų“	Medvilnė, kapokmedis	90
Lapų pluoštai	Iš lapų surinktos skaidulos	Sizalis, fika, agava	33
Karnos pluoštas	Pluoštai surenkami iš jų augalo stiebą supančios odos ar kailio.	Linai, džiutas, kenafas	33
Oda		Kanapių, ramės, rotango ir vynmedžio pluoštai.	
Vaisių pluoštai	Pluoštai surenkami iš augalo vaisių	Kokoso pluoštas	30–50
Kotelių/stiebelių pluoštai	Pluoštas yra augalo stiebas	Ryžiai, miežiai, kviečių šiaudeliai, bambukas, žolė, medžio mediena	40–50

Dažniausiai naudojami augaliniai pluoštai – medvilnė, linai ir kanapės, taip pat ir sizalis, džiuatas, kenafas, bambukas.

Sintetiniai pluoštai – sintetiniai arba dirbtiniai pluoštai paprastai gaunami iš sintetinių medžiagų, tokių kaip naftos chemikalai. Tačiau, kai kurie sintetinių pluoštų tipai gaminami iš natūralios celiuliozės, įskaitant viskozę, modalą ir neseniai sukurtą „Lyocell“. Celiuliozės pagrindu pagaminti pluoštai yra dviejų rūšių - regeneruotos arba grynos celiuliozės, pavyzdžiui, gautos iš amonio kupros proceso, ir modifikuotos celiuliozės, pavyzdžiui, celiuliozės acetatai. Pluošto klasifikacija armuotuose plastikuose skirstoma į dvi klases:

1. trumpieji pluoštai, dar vadinami pertraukiamaisiais pluoštais, kurių bendras proporcijos santykis (apibrėžiamas kaip pluošto ilgio ir skersmens santykis) yra nuo 20 iki 60.
2. ilgi pluoštai, dar vadinami nepertraukiamais pluoštais kurių, bendras kraštinių santykis yra nuo 200 iki 500 [9].

Celiuliozės pluoštai – tai yra dirbtinių pluoštų pogrupis, regeneruotas iš natūralios celiuliozės. Celiuliozė gaunama iš įvairių šaltinių. Modalas arba viskozė gaminama iš buko medžių, bambuko pluoštas yra celiuliozės pluoštas, pagamintas iš bambuko, jūros ląstelė – iš jūros dumblių ir kt. „Bagasse“ yra celiuliozės pluoštas, pagamintas iš cukranendrių [9].

1.1.2. Celiuliozės savybės

Celiuliozė neturi skonio, yra bekvapė, dėl didelio vandenilinių ryšių kiekio yra mechaniškai tvirta, visiškai netirpsta vandenyje ir daugelyje organinių tirpiklių, tačiau yra hidrofilinė (puikiai sugeria drėgmę), yra chiralinė ir biologiškai skaidoma. Chemiškai ją galima suskaidyti į gliukozės vienetus, apdorojant koncentruotomis mineralinėmis rūgštimis aukštoje temperatūroje.

Celiuliozė gaunama iš D-gliukozės vienetų, kurie kondensuojasi per β (1 \rightarrow 4) -glikozidinius ryšius. Šis susiejimo motyvas skiriasi nuo krakmole ir glikogene esančių α (1 \rightarrow 4) -glikozidinių jungčių modelio. Celiuliozė yra tiesios grandinės polimeras. Skirtingai nuo krakmolo, nesivynioja ir išsišakoja, o molekulė primena išplėstą ir gana standžią lazdelę. Iš vienos grandinės esančios gliukozės daugybinės hidroksilo grupės sudaro vandenilio ryšius su deguonies atomais toje pačioje arba ant kaimyninės grandinės, tvirtai laikydamos grandines viena šalia kitos ir formuodamos didelio tempimo stiprumo mikrofibrilius. Tai suteikia atsparumą tempimui ląstelių sienelėse, kur celiuliozės mikrofibrilės yra sujungtos į polisacharidinę matricą. Didelis augalų stiebų ir medžio medienos tempiamasis stiprumas taip pat atsiranda dėl celiuliozės pluoštų išsidėstymo, glaudžiai pasiskirsčiusio lignino matricoje. Celiuliozės pluoštų mechaninį vaidmenį medienos matricoje, lemiančią jos tvirtą konstrukcinį atsparumą, galima šiek tiek palyginti su betono armatūros strypų vaidmeniu. Ligninas čia vaidina sukietėjusios cemento pastos, veikiančios kaip „klėjai“ tarp celiuliozės pluošto, vaidmenį. Mechaninės celiuliozės savybės pirminėje augalų ląstelių sienelėje yra susijusios su augalų ląstelių augimu ir plėtimusi [10].

Lyginant su krakmolu, celiuliozė taip pat yra daug kristališkesnė. Kai krakmolą vandenyje kaitinamas virš 60–70 ° C (kaip ir gaminant maistą), vyksta kristalinis ar amorfinis perėjimas, celiuliozei reikia, kad vandenyje amorfinė temperatūra būtų 320 ° C ir 25 MPa slėgis.

Žinomos kelios celiuliozės rūšys. Šios formos skiriamos pagal vandenilio ryšių vietą tarp sruogų ir jų viduje. Natūrali celiuliozė yra I celiuliozė, turinti I α ir I β struktūras. Bakterijų ir dumblių gaminama

celiuliozė yra praturtinta I α , o aukštesnių augalų celiuliozė susideda daugiausia iš I β . Regeneruotų celiuliozės pluoštų celiuliozė yra II celiuliozė. Celiuliozės I virtimas celiulioze II yra negrįžtamas, o tai rodo, kad celiuliozė I yra metastabili, o celiuliozė II yra stabili.

Daugybė celiuliozės savybių priklauso nuo jos grandinės ilgio ar polimerizacijos laipsnio, gliukozės vienetų, sudarančių vieną polimero molekulę, skaičiaus. Medienos masės celiuliozės grandinės ilgis yra nuo 300 iki 1700 vienetų; medvilnės ir kitų augalų pluoštų, taip pat bakterinės celiuliozės grandinės ilgis svyruoja nuo 800 iki 10 000 vienetų [5]. Molekulės, kurių grandinės ilgis yra labai mažas, susidarant skaidant celiuliozę, yra žinomos kaip celodekstrinai; priešingai nei ilgos grandinės celiuliozė, celodekstrinai paprastai tirpsta vandenyje ir organiniuose tirpikliuose.

Cheminė celiuliozės formulė yra (C₆H₁₀O₅)_n, kur n yra polimerizacijos laipsnis ir reiškia gliukozės grupių skaičių. Augalinės kilmės celiuliozė paprastai būna mišinyje su hemiceliulioze, ligninu, pektinu ir kitomis medžiagomis, o bakterinė celiuliozė yra gana gryna, turi daug didesnę vandens kiekį ir didesnę tempiamąjį stiprumą dėl didesnio grandinės ilgio [5].

Celiuliozė susideda fibrilių su kristaliniais ir amorfiniais regionais. Šios celiuliozės fibrilės gali būti individualizuotos mechaniniu būdu apdorojant celiuliozės masę, dažnai padedant cheminiu oksidavimu arba fermentiniu apdorojimu, gaunant pusiau lanksčias celiuliozės nanofibriles, kurių ilgis paprastai yra nuo 200 nm iki 1 μ m, priklausomai nuo apdorojimo intensyvumo. Celiuliozės minkštimas taip pat gali būti apdorotas stipria rūgštimi, kad hidrolizuotų amorfinių virpulių sritis, taip gaunant trumpus, standžius, kelių 100 nm ilgio celiuliozės nanokristalus. Šios nanoceliuliozės turi didelį technologinį susidomėjimą dėl jų savaiminio sujungimo į cholesterinius skystuosius kristalus, hidrogelių ar aerogelių gamybą, naudojimą ypatingų šiluminių ir mechaninių savybių turinčiuose nanokompozituose ir kaip emulsijų stabilizatorius [11].

1.1.3. Celiuliozės pritaikymo sritys

Pramonės tikslais naudojama celiuliozė daugiausia gaunama iš medienos plaušienos ir medvilnės.

Popieriaus gaminiai. Celiuliozė yra pagrindinė popieriaus, kartono ir kartono žaliavų sudedamoji dalis. Elektros izoliacinis popierius: celiuliozė naudojama įvairiomis formomis kaip izoliacija transformatoriuose, kabeliuose ir kitoje elektros įrangoje;

Pluoštai. Celiuliozė yra pagrindinis tekstilės ingredientas. Kiekviena medvilnė ir sintetika (nailonai) užima apie 40 % rinkos. Kiti augaliniai pluoštai (džiutas, sizalis, kanapės) sudaro apie 20 % rinkos. Viskožė, celofanas ir kitos „regeneruotos celiuliozės skaidulos“ yra maža dalis (5 %);

Eksploatacinės medžiagos. Mikrokristalinė celiuliozė (E460i) ir miltelių pavidalo celiuliozė (E460ii) yra naudojamos kaip neaktyvūs užpildai vaistų tabletėse, o įvairūs tirpūs celiuliozės dariniai, E numeriai E461 – E469, naudojami kaip emulsikliai, tirštikliai ir stabilizatoriai perdirbtuose maisto produktuose. Celiuliozės milteliai, pavyzdžiui, naudojami lydytame sūryje, kad pakuotėje nebūtų sukepę. Celiuliozė natūraliai randama kai kuriuose maisto produktuose ir yra priedas pagamintuose maisto produktuose, nes yra nevirškinamas komponentas, galintis padėti tuštintis, taip pat naudojamas tekstūrai ir birioms medžiagoms [12].

Statybinės medžiagos. Hidroksilinis celiuliozės sujungimas su vandeniu sukuria purškiamą, formuojamą medžiagą kaip alternatyvą plastikų ir dervų naudojimui. Perdirbama medžiaga gali būti atspari vandeniui ir ugniai. Tai suteikia pakankamai tvirtumo naudoti kaip statybinę medžiagą. Iš

perdirbto popieriaus pagaminta celiuliozės izoliacija tampa populiaru kaip aplinkos požiūriu tinkamiausia medžiaga pastatų izoliacijai. Jis gali būti apdorotas boro rūgštimi, kaip antipirenas [13].

Kitoks panaudojimas. Celiuliozę galima paversti celofanu - plona permatoma plėvele. Tai yra pagrindinė celiulioido medžiaga, kuri buvo naudojama fotografijos ir kino filmuose iki 1930-ųjų vidurio. Celiuliozė naudojama vandenyje tirpių klijų ir rišiklių, tokių kaip metilceliuliozė ir karboksimetilceliuliozė, gamybai, kurie naudojami tapetų pastoje. Celiuliozė toliau naudojama hidrofilinėms ir labai absorbuojančioms kempinėms gaminti. Celiuliozė yra žaliava gaminant nitroceliuliozę (celiuliozės nitrata), kuri naudojama nerūkomuose parakuose.

Farmacija. Celiuliozės dariniai, tokie kaip mikrokristalinė celiuliozė, turi vandens sulaikymo, stabilizatoriaus ir tirštiklio ir vaistų tablečių sutvirtinimo pranašumus [14].

1.2. Celiuliozės perdirbimas

Celiuliozė yra medžiaga, kuri yra didžioji popieriaus, kartono ir natūralios tekstilės sudedamoji dalis. Celiuliozė taip pat dažnai naudojama kaip klampos modifikatorius dangose, maisto produktuose, farmacijos produktuose ir kosmetikoje. Net su senovės naudojimo istorija celiuliozė vis dar išlieka svarbia daugelio kasdieniame gyvenime naudojamų daiktų sudedamąja dalimi. Apskaičiuota, kad metinė pasaulinė celiuliozės gamyba artėja prie 1,5 trln. tonų, todėl tai yra neišsenkantis šaltinis. Tačiau norint ekonomiškai ir plačiai pritaikyti įvairių celiuliozė turinčių biomasų perdirbimo infrastruktūrą reikia daugiau tyrimų, kad būtų galima veiksmingai panaudoti visą pasaulyje sukurtos celiuliozės apimtį. Šiuo metu daugiausia celiuliozės gaunama iš medienos ir medvilnės pramonės, kuri yra pagrindinė visame pasaulyje. Vien tik JAV medienos gavyba yra 16 milijardų dolerių vertės, o visame pasaulyje medvilnės pramonės pogrupis iki 2025 metų turėtų pasiekti 1,3 mlrd. Tačiau pastaraisiais metais aplinkos veiksniai stipriai paveikė šias pagrindines pasaulines pramonės šakas, ir laikoma, kad abiem būdingi žalingi aplinkai aspektai, susiję su celiuliozės gamyba. Medienos prekyba padidina miškų naikinimą ir yra susijusi su padidėjusiu šiltnamio efektą sukeliančių dujų išsiskyrimu atmosferoje, o medvilnė yra susijusi su žalinga monokultūros praktika, kuriai reikalingas platus pesticidų naudojimas ir dėl kurios prarandama dirvožemio kokybė ir vietinė biologinė įvairovė [15].

Kita vertus, žemės ūkio likučiai suteikia daug galimybių panaudoti anksčiau nepakankamai panaudotus celiuliozės išteklius. Apskaičiuota, kad pasaulyje per metus susidaro 3,6–17,2 mlrd. metrinių tonų žemės ūkio atliekų. Žemės ūkio liekanos ir atmesti produktai paprastai šalinami kaupiant biomasės krūvas privačioje nuosavybėje arba komercinėse sąvartynuose, kur jie fermentuojasi ir suyra, gamina šiltnamio efektą sukeliančias dujas ir yra ligų ir kenkėjų veisimosi vieta, su kuriomis dažnai kovojama, toliau pesticidų panaudojimas ir didelis darbuotojų kiekis kompostui prižiūrėti. Dalis biomasės yra nukreipta nuo sąvartynų, skirtų naudoti kompostui laukuose, gyvūnų pašarams, elektros gamybai ir biokuro gamybai, tačiau vis dar yra didelė dalis biomasės atliekų, kurių būtų galima panaudoti.

Per pastaruosius 3 dešimtmečius celiuliozė išaugo kaip atsinaujinanti žaliava tvariai skysto biokuro, platforminių chemikalų ir sintetinių pluoštų gamybai. Celiuliozė, kaip gausiausias lignoceliuliozės biomasės komponentas, yra lengvai ir pigiai gaunama iš aplinkos, todėl tai yra idealus anglies šaltinis, pakeičiantis įprastus naftos šaltinius. Celiuliozė yra vandenyje netirpus, didelės molekulinės masės (Mw) β-1,4-d-gliukozės polisacharidas, sudarantis 40–60 % pirminės augalinės medžiagos ląstelių sienelės. Celiuliozės frakcijos ekstrahavimas iš lignoceliuliozės biomasės yra daug energijos, išteklių, dažnai griežtų darbo sąlygų reikalaujantis procesas. Tradiciniai celiuliozės atskyrimo metodai

paprastai skirstomi į keturias perdirbimo kategorijas: fizikinius, cheminius, fiziocheminius ir biologinius metodus. Vienas iš labiausiai paplitusių celiuliozės apdorojimo būdų yra popieriaus gamyboje naudojamas „Kraft Pulping“ procesas. Kraft procesas pašalina ligniną iš celiuliozės naudodamas natrio sulfatą, 180 ° C garą ir aukštą slėgį. Įprastiniai sintetinių celiuliozės pluoštų apdorojimo metodai, tokie kaip viskozės ir liocelio procesai, reikalauja fiziocheminių ir fizinių manipuliacijų, kad celiuliozės frakcija būtų pasiekta iš anksto apdorotų medienos masių. Liocelio ir viskozės procesai remiasi cheminiais celiuliozės ištirpimo metodais ir tolesniu tirpalo verpimu į pluoštus. Viskozės metodas, sukurtas XIX a., išlieka kaip labiausiai paplitęs celiuliozės pluošto procesas, tačiau tam reikia naudoti lakų ir labai toksišką CS₂ reagentą, kuris, kaip žinoma, turi reikšmingų neigiamų pasekmių aplinkai [16].

Kalbant tik apie medvilnę, pasaulinis medvilnės suvartojimas pastaraisiais metais didėjo ir 2016 m., ir 2017 m. pasiekė maždaug 110 ir 115 mln. Per pastaruosius dvejus metus suvartotos medvilnės kiekis viršijo gamybą, o JAV žemės ūkio departamentas prognozavo, kad ši tendencija išliks. Atitinkamai didėja susidarančių medvilnės atliekų kiekis. Tai apima tiek prieš vartotoją susidarančias atliekas, kurios susidaro verpalų, audinių ir drabužių gaminių gamybos metu, tiek atliekas, kurios išmetamos pasibaigus produkto tarnavimo laikui. Maždaug 75 procentai iki vartojimo nevartotų atliekų yra perdirbama gražinant medvilnės pluoštus žemesnės kokybės verpalams ir neaustiniams gaminiams, naudojamiems automobiliuose, pastatų izoliacijai, baldams ir kitokiai produkcijai [17].

Pluošto regeneravimas yra medvilnės pluoštų iš atliekų ištraukimo ir senų pluoštų pakartotinio panaudojimo procesas. Palyginus, atliekas, po vartojimo, su dar nevartotomis, jas yra kur kas sunkiau perdirbti dėl ant naudotų gaminių likusių priemaišų ir skirtingų jų plyšimo/nusidėvėjimo sąlygų. Apskaičiuota, kad 95 % medvilnės produktų, po panaudojimo atsiduria sąvartynuose arba yra sudeginami. Anaerobiškai skaidant celiuliozę sąvartynuose ir deginant celiuliozę deginimo krosnyse, į aplinką patenka didelis šiltnamio efektą sukeliančių dujų, toksinių chemikalų ir nemalonių kvapų kiekis. Po vartojimo medvilnės perdirbimo lygis yra daug mažesnis nei gaminių, pagamintų iš sintetinių pluoštų, tokių kaip poliesteris ir nailonas.

Apskaičiuota, kad vienai tonai medvilnės pluošto pagaminti reikia 46 GJ energijos, 5730 m³ vandens ir 2 tonų CO₂ emisijų. Norint išsaugoti medvilnės pluoštus kaip gamtos išteklius ir sumažinti gamyboje sunaudojamą energiją/vandenį, reikia veiksmingo medvilnės atliekų perdirbimo. Atsižvelgiant į didelius kokybės ir plyšimo/nusidėvėjimo sąlygų skirtumus, cheminis medvilnės atliekų perdirbimas perdirbus pluoštus yra perspektyvus sprendimas. Tačiau dėl stipraus tarpmolekulinio vandenilio jungimosi celiuliozės makromolekulėse medvilnės pluoštus sunku ištirpinti įprastuose tirpikliuose [18].

Komercinėje viskozės gamyboje viskozės procese dalyvauja dirbtinis celiuliozės pluoštas, anglies disulfidas (CS₂), o kupramonio procese naudojamas kompleksinis kupramonio hidrokso tirpalas ir sunkieji metalai. Šios cheminės medžiagos yra toksiškos, jas sunku perdirbti ir pakartotinai naudoti. Liocelio gamybai naudojamas N-metilmorfolin-N-oksidas (NMMO), regeneruojamas ir aplinkai nekenksmingas tirpiklis, o pluoštai turi didesnę stiprumą nei viskozė. Didelis šiluminio nestabilumo laipsnis verpimo metu ir energijos suvartojimas yra iššūkiai šio proceso metu. Be to, liocelio pluoštai vibruoja drėgnu būdu, t. y., pluoštai suskyla ant paviršių ir sukelia nepageidaujamą plaukuotą išvaizdą. Tiek joniniai skysčiai, tiek šarminės/karbamido vandeninės sistemos buvo naudojamos kaip aplinkai nekenksmingos celiuliozės tirpimo alternatyvos. De Silva ir Byrne (2017) ir Asaadi ir kt.

(2016) abu naudojo celiuliozę tirpinantį joninį skystį 1-etil-3-metilimidazolio chloridą (AMIMCl) kaip tirpiklį medvilnės atliekomis perdirbti ir gamino regeneruotus pluoštus [19].

1.3. Joniniai skysčiai

Išlydytos druskos, kurių lydymosi temperatūra yra žemesnė nei 100 °C, vadinamos joniniais skysčiais (JS). Apie pirmąjį JS (etilamonio nitrata) 1914 m. Pranešė Paulas Waldenas, kuris tuo metu dar nesuprato, kad JS beveik po šimtmečio taps didele mokslo sritimi. Iš tikrųjų IL kaip naujoviški skysčiai sulaukė didelio dėmesio tik per pastaruosius du dešimtmečius. Istoriskai joniniai skysčiai pirmą kartą atkreipė dėmesį praėjusio amžiaus septintajame dešimtmetyje Jungtinių Valstijų (JAV) oro pajėgose, kur jie buvo naudojami kaip šiluminių baterijų elektrolitai.

Pirmosios kartos JS buvo 1-butilpiridinio chlorido ([BPy]Cl) ir aliuminio chlorido (AlCl₃) mišinys, kuris patyrė keletą trūkumų, tokių kaip labai didelis oro jautrumas hidrolizei ir lengvas elektrocheminis redukavimas. Tačiau šios problemos buvo įveiktos sukūrus antrosios kartos vandenyje ir ore stabilius joninius skysčius 1990-aisiais. Alkilo imidazolis, tetra-alkilo amonis, alkilpiridinis ir tetraalkilfosfonio katijonai kartu su nitratu, tetra-fluorobaratas, metano sulfonatas ir heksafluorofosfatas yra keletas įprastų joninių skysčių pavyzdžių. Manoma, kad dėl katijonų ir anijonų derinio susidaro daugiau nei 1012 joninių skysčių. Kambario temperatūros joniniai skysčiai reiškia specialią tų skysčių formų joninių skysčių klasę [20].

Joniniai skysčiai gali būti naudojami daugeliu atvejų. Jie yra galingi tirpikliai ir gali būti naudojami kaip elektrolitai. Druskos, skystos esant aplinkos temperatūrai, yra svarbios taikant elektrinius akumuliatorius ir dėl labai žemo garų slėgio buvo laikomos sandarikliais.

1.3.1. Joninių skysčių charakteristika

Joniniai skysčiai pasižymi įvairiomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis, dėl kurių jie yra tinkami kandidatai plačioms taikymo sritims. Dauguma joninių skysčių turi keletą bendrų savybių. Pavyzdžiui, joniniai skysčiai su ketvirčio amonio katijonine dalimi siejami su nereikšmingu garų slėgiu ir nedegia elgsena. Tačiau juos galima lengvai distiliuoti sumažintame slėgyje ir aukštoje temperatūroje, neskaidant. Ši joninių skysčių savybė pagerina jų perdirbimo galimybę ir yra viena iš priežasčių, kodėl jie dažnai vadinami „žaliomis cheminėmis medžiagomis (tirpikliais)“. Tuo pačiu metu pastaroji pažanga joninių skysčių srityje rodo, kad jie (JS) turi daug toksiškumo. Todėl šiandien abejojama termino „žalia cheminė medžiaga“ vartojimu [21].

Joniniai skysčiai naudojami daugybei tikslų, pavyzdžiui, elektrocheminiams ir biosensoriams, analitiniams prietaisams, biologiniams ir pramoniniams katalizatoriams, polimerams ir katalizinei chemijai, tirpikliams reakcijoms, tepalams, optiniams termometrams, tirpikliams atskyrimo procesams ir kt. Dauguma įprastų JS savybių, tokių kaip šiluminis stabilumas, lydymosi temperatūra, poliškumas, ugniai atsparus indeksas, hidrofiliškumas, klampa, rūgščių ir šarmų pobūdis bei tankis ir kt., Gali būti tam tikru mastu pritaikytos, tačiau anijoninių (pvz., halogenidų), adsorbuoto vandens ir organinės bazės kaip priemaišos labai veikia jų savybes.

JS klampumas ir lydymosi temperatūra labai priklauso nuo anijonų pobūdžio, nors negalima ignoruoti katijonų poveikio jiems. Žemos simetrijos katijonai, susiję su žema lydymosi temperatūra, palyginti su didelės simetrijos katijonais. Pranešta, kad alkilo grandinės ilgis taip pat daro reikšmingą lydymosi temperatūros poveikį. Sumažėjus anglies atomo skaičiui, mažesniai nei septyni, iškraipoma

katijoninė simetrija, kuri atsiranda žemesnės lydymosi temperatūros pavidalu. Tačiau alkilo grandinės ilgis, turintis daugiau nei septynis anglies atomus, yra susijęs su stipria tarpmolekuline van der Waalso traukos jėga, sukeliančia simetrijos pagerėjimą [22].

H jungimosi buvimas ir pobūdis visada įtakoja JS tirpimo temperatūrą. H jungties buvimas buvo tiriamas ir pirmą kartą buvo pranešta 1986 m. Imidazolio joninių skysčių pagrindu. Nors bendra C–H–X sąveika susideda iš silpnos tarpmolekulinės jėgos, tačiau ji tampa santykinai stipresnė imidazolio pagrindu pagamintų halogenidų atveju, kai esminis kovalentinis pobūdis yra –H–X ryšyje. JS klampą labai veikia užteršimas (priemaišos). Halogenido jonų buvimas padidina IL klampumą, o vandens buvimas turi tiesiog atvirkštinį poveikį. Alkilo grandinės ilgio padidėjimas ir išsišakojimas sumažina JS klampumą.

Kosolventai daro didžiausią poveikį JS klampai. Jų kokybinis poveikis IL klampai yra geresnis nei jų kiekybinis poveikis. Paprastai kosolventai sumažina jonų agregaciją į skysčius, o tai galiausiai sumažina JS klampą. Dauguma jų turi didesnę klampumą, palyginti su vandeniu, ir panašūs į vandeninę terpę ir kitus komercinius tirpiklius, JS klampa mažėja didėjant temperatūrai. Paprastai JS yra tankesni, palyginti su vandeniu. Panašiai joninių skysčių paviršiaus įtempimas mažėja didinant temperatūrą. JS turi gana aukštą šiluminį stabilumą, kai pradinė skilimo temperatūra yra 300–400 °C [23].

Beveik visi JS yra hidroskopinio pobūdžio ir jų tirpumas mažėja mažinant temperatūrą ir didinant alkilo (hidrofobinės) grandinės ilgį. JS tirpumas (hidrofiliskumas) vandenyje susidaro dėl H jungimosi, todėl JS tirpumo laipsnis (hidrofiliskumas) naudojamas kaip matas tiriant H jungimosi mastą [24].

1.3.2. Joniniai skysčiai ir celiuliozės tirpalas

Dėl trūkumų, susijusių su dabartinėmis metodikomis, naudojamomis celiuliozei ištirpinti ir apdoroti, reikalingi aplinkai nekenksmingi ir efektyvesni tirpikliai. Pastarąjį dešimtmetį joniniai skysčiai pasirodė kaip veiksmingi ir žali tirpikliai, daugiausia dėl didelio šiluminio ir cheminio stabilumo, nedegios prigimties ir maišymo su daugeliu kitų tirpiklių sistemų. 2000-ųjų pradžioje Swatloski ir kt. [25] atrado kai kurių joninių skysčių gebėjimą ištirpinti celiuliozę, o tai vėliau sukėlė didelį susidomėjimą šia sritimi.

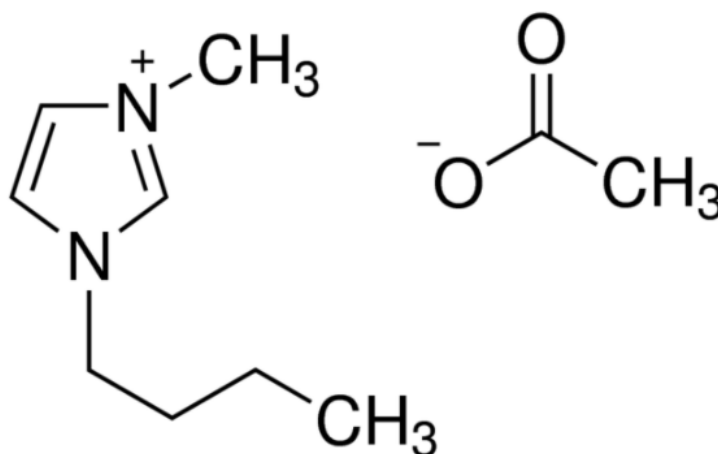
M. Gericke ir kitų tyrime buvo tiriami joniniai skysčiai, jungiantys 1-butil-3-metilimidazolio katijoną su skirtingais anijonais, kaip celiuliozės tirpikliai. Buvo išsiaiškinta, kad chloridas, kaip mažas vandenilio jungties akceptorius, buvo efektyviausias anijonas, ištirpinantis celiuliozę, palyginti su dideliais, nekoordinuojančiais anijonais. Nuo to laiko literatūroje aprašyta daug joninių skysčių, galinčių efektyviai ištirpinti celiuliozę, pavyzdžiui, turinčių halogenidų priešinius jonus, tokius kaip 1-butil-3-metilimidazolio chloridas (BMIMCl) ir kiti priešiniai anijonai, tokie kaip fosfatas, formiatas ir acetatas [26].

Vienas trūkumas, susijęs su joniniais skysčiais su halogenidiniais anijonais, yra santykinai didelė klampa, dėl kurios tirpimo metu susidaro sunkumų perdurbant. Tačiau joniniai skysčiai su anijonais, tokiais kaip acetatas, formiatas ir fosfatas, turi mažesnę klampą, todėl juos lengviau naudoti įvairioms reikmėms. Todėl šiandien parduodami celiuliozės tirpalai yra gaminami su joniniu 1-etil-3-metilimidazolio acetato skysčiu dėl mažesnio klampumo ir didelio celiuliozės tirpinimo gebėjimo.

Daugelio tyrimų su joniniais skysčiais metu buvo numatyta, kad anijonas yra labai svarbus ir atsakingas už celiuliozės ištirpimą, o katijono vaidmuo nebuvo toks svarbus. Tačiau kai kurie naujausi tyrimai parodė, kad ne tik anijono struktūra yra svarbi, bet ir katijono struktūra yra gana reikšminga solvato procese. Taigi rūgštiniai protonai ant heterociklinių žiedų iš esmės padidina tirpumą, formuodami vandenilio ryšius su celiuliozės hidroksilo ir eterio deguonimi. Nors 1-butil-3-metilimidazolio acetatas, žinomas kaip vienas iš geriausių joninių skysčių, tirpumas esant 40 °C temperatūrai buvo 23 g/mol, katijoninę struktūrą pakeitus į 1-metoksietil-3-metilimidazolį, dramatiškai sumažėjo iki 8 g/mol tirpumas toje pačioje temperatūroje. Šiais laikais nustatyta, kad maksimalios celiuliozės tirpumo vertės yra 14,5 % masės 1-alil-3-metilimidazolio chloridui 80 °C temperatūroje ir 16 % masės 1-etil-3-metilimidazolio acetatui 90 °C temperatūroje, kurį kaitinant mikrobangų krosnelėje galima padidinti iki 25 % masės [27].

1.3.3. 1-butil-3-metilimidazolio acetatas

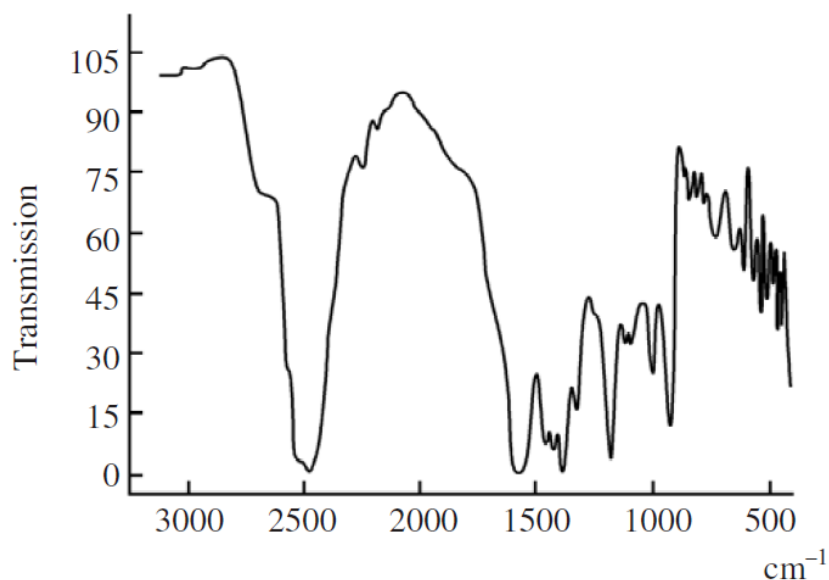
1-butil-3-metilimidazolio acetatas yra kambario temperatūros joninis skystis. Nustatyta, kad jis negrįžtamai adsorbuoja dujinį CO₂, todėl gali būti naudinga šiltnamio efektą sukeliančių dujų atskyrimo priemonė. Pranešama, kad CO₂ lengvai ištirpsta 1-butil-3-metilimidazolio-acetate. Šis joninis skystis taip pat sudaro grįžtamąjį molekulinį kompleksą su CO₂ santykiu 1 (CO₂): 2 (1-butil-3-metilimidazolio-acetato). Struktūrinė 1-butil-3-metilimidazolio acetato formulė pateikiama 3 paveiksle [28].



3 pav. 1-butil-3-metilimidazolio acetato struktūrinė formulė [28]

1-butil-3-metilimidazolio acetatas gali būti naudojamas efektyviai surinkti CO₂ iš po degimo išmetamų dujų ir gaminant 1-butil-3-metilimidazolium-2-karboksilatą karboksilinant su CO₂ [28].

Susidomėjimą 1-butil-3-metilimidazolio acetato savybėmis skatina tai, kad šis joninis skystis lengvai ištirpdo ligniną, vieną pagrindinių medienos polimerinių komponentų (lignino tirpumas kambario temperatūroje yra 13 g / 100 g tirpalo). Kitas pagrindinis medienos polimerinis komponentas, celiuliozė, netirpsta tiek kambario, tiek aukštesnėje temperatūroje. Įprasti tirpikliai, tokie kaip dioksanas, dimetilsulfoksidas, dimetilformamidas, piridinas, neatitinka ekologinių reikalavimų, yra lakios ir toksiškos medžiagos. Taigi 1-butil-3-metilimidazolio acetatas gali būti alternatyva tirpikliams, tradiciškai naudojamiems lignino ir medienos chemijoje [29].

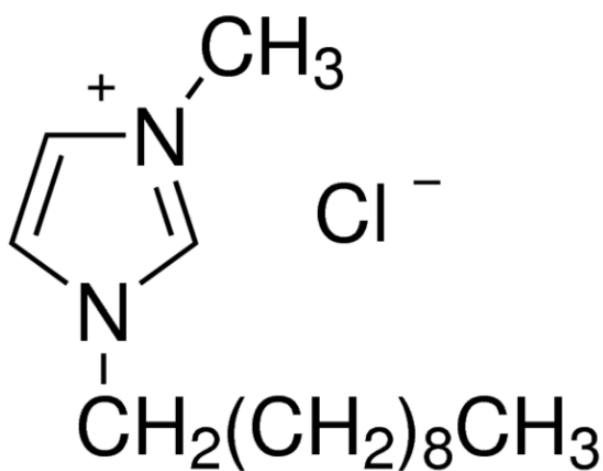


4 pav. 1-butil-3-metilimidazolio acetato IR spektras [29]

Gana svarbios yra bet kurios medžiagos savybės absorbcijos maksimalios pozicijos elektromagnetiniame spektre. Šios pozicijos priklauso tik nuo medžiagos pobūdžio ir nepriklauso nuo jos koncentracijos. 1-butil-3-metilimidazolio acetato IR spektro analizė 900–4000 cm^{-1} (žr. 4 pav.) leidžia priskirti charakteringas absorbcijos juostas. Kartu su absorbcinėmis juostomis, būdingomis funkcinėms grupėms 1-butil-3- metilimidazolio acetate, spektras rodo OH absorbcijos juostas dėl priemaišų (mėginio grynumas yra 95 %) [29].

1.3.4. 1-decil-3-metilimidazolio chloridas

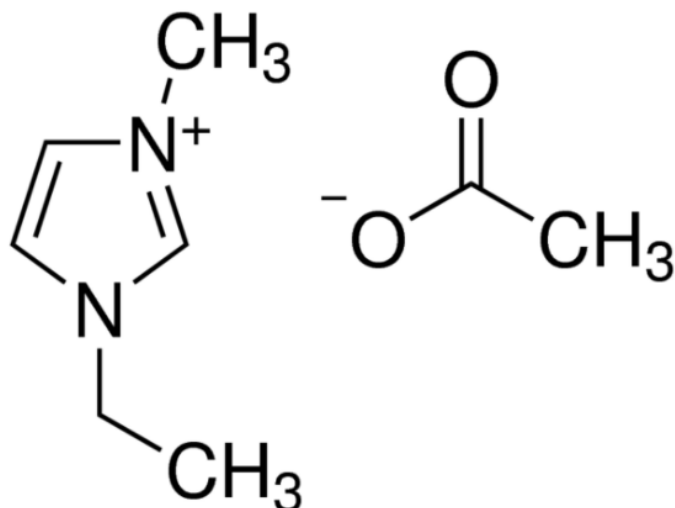
1-decil-3-metilimidazolio chloridas yra paviršinio aktyvumo joninis skystis, kurį galima paruošti reaguojant 1-metilimidazoliui su 1-chlorodekanu. 1-decil-3-metilimidazolio chloridas gali būti naudojamas gaminant 1-decil-3-metilimidazolio triflatą reaguojant su natrio triflatu. Struktūrinė junginio formulė pateikiama 5 paveiksle [30].



5 pav. 1-decil-3metilimidazolio chlorido struktūrinė formulė [30]

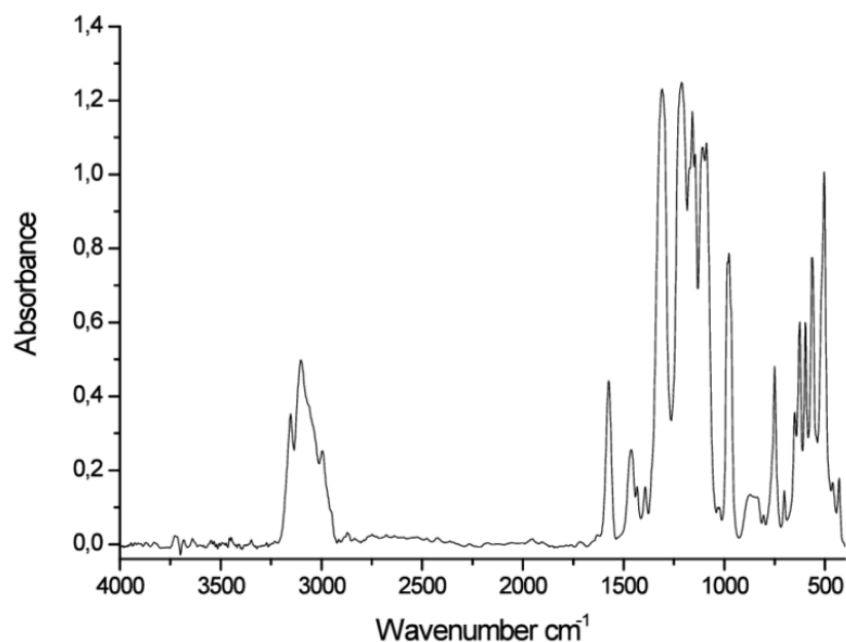
1.3.5. 1-etil-3-metilimidazolio acetatas

1-etil-3-metilimidazolio acetatas ([EMIM] [Ac]) yra vandenyje maišomas, ekologiškas imidazolio joninis skystis. Tai rodo gerą celiuliozės ištirpinimą. Atlikti tyrimai apie 1-etil-3-metilimidazolio acetato įtaką lūžinėms klostridijoms ir saprotrofiškoms dirvožemio bakterijoms parodė hormoninį poveikį. Teigiama, kad pridėjus neorganinių druskų, padidėja joninio skysčio joniškumas. Taip pat ištirtas celiuliozės šiluminis stabilumas 1-etil-3-metilimidazolio acetate [31]. Struktūrinė junginio formulė pateikiama 6 paveiksle.



6 pav. 1-etil-3-metilimidazolio acetato struktūrinė formulė [31]

1-etil-3-metilimidazolio acetatas yra tinkamas naudoti kaip celiuliozės tirpiklis homogeniškam celiuliozės virsmui su rūgščių chloridais, tritilo chloridu ir tosilchloridu. Jis taip pat gali būti panaudojamas kaip tirpiklis krakmolo ir aplinkai nekenksmingų celiuliozės plėvelių sintezei [31].



7 pav. 1-etil-3-metilimidazolio acetato FTIR spektras [31]

FTIR pateiktas grafikas (žr. 7 pav.) padeda identifikuoti pasirinkto joninio skysčio pikus, šiuo atveju 1-etil-3-metilimidazolio acetato. Pateiktoje histogramoje matyti, kad pagrindiniai pikai vyrauja nuo 1050 iki 1450 cm^{-1} .

1.4. Celiuliozės gaminių formavimas iš joninio skysčio tirpalų

1.4.1. Sauso srauto šlapio verpimo metodas (*dry-jet wet spinning*)

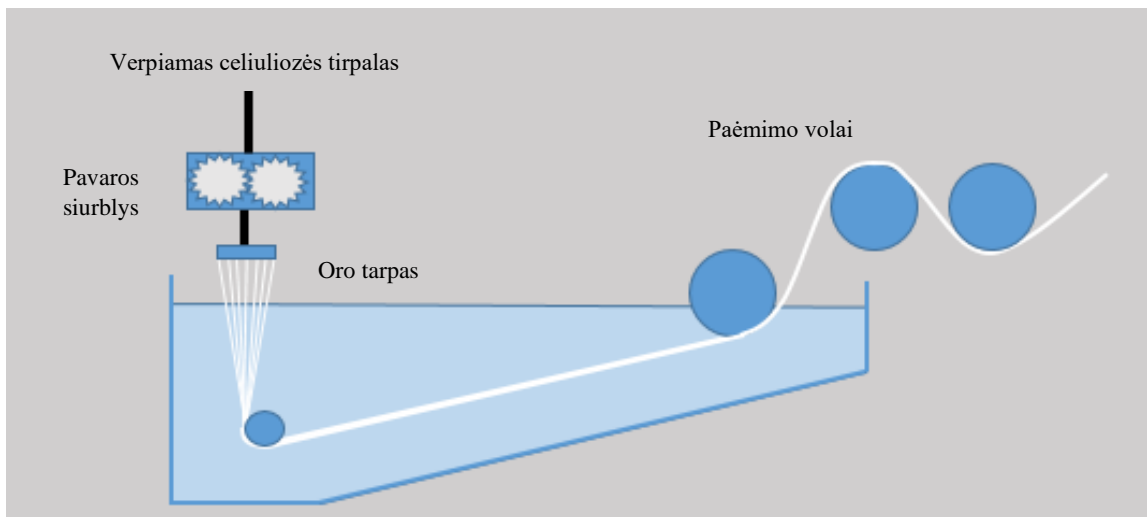
Šlapias verpimas yra plačiai naudojama polimerų mokslo ir tekstilės inžinerijos technologija. „*Dry-jet wet*“ verpimo technologija - šlapio verpimo modifikacija - sujungia ir lydalo verpimo, ir šlapio verpimo privalumus, kurie gali būti naudojami didelio našumo pluoštų gamybai. Vykdamas sauso srauto drėgną verpimo procesą, procesas paprastai laikomas sudarytu iš dviejų atskirų dalių: pailgėjimas srauto oro tarpo srityje paprastai vadinamas lydalo verpimo ar sauso verpimo dinamikos modeliu [32]. Kai kurie sauso srauto šlapio verpimo pranašumai yra:

1. didelis verpimo greitis;
2. didelė tirpalo koncentracija;
3. aukštas reakcijos ir tempimo santykių laipsnis; ir
4. krešėjimo kinetikos kontrolė stebint krešėjimo vonios parametrus.

Tarp šių pranašumų 1–3 gaunami dėl sausos srovės ir oro tarpo naudojimo, o 4 - dėl šlapios koaguliacijos.

Šiuo metodu polimeras ištirpinamas tinkamame tirpiklyje, kad gautų pluošto tirpalą. Tada šis tirpalas šilumos ir slėgio būdu išspaudžiamas į oro tarpą, kol jis patenka į koaguliacinę vonią. Tada pagamintas pluoštas nuplaunamas ir išdžiovinamas prieš termiškai apdorojant ir ištraukiant. Tai alternatyvus verpimo šlapiuoju būdu būdas. Jis reikalingas, nes kai kurie pluoštai sukuria mikrovoidus, kurie neigiamai veikia pluošto savybes, taip yra dėl to, kad tirpiklis per greitai ištraukiamas iš skysčio. Norint išvengti kai kurių polimerų oksidacijos, gali prireikti inertinės atmosferos, jei pluoštai yra išspaudžiami į azoto atmosferą. Šis metodas dažnai reikalingas didelio našumo skaiduloms su skystųjų kristalų struktūra. Dėl savo struktūrinių savybių jų lydymosi temperatūra yra tokia pati arba pavojingai artima skilimo temperatūrai, todėl jas reikia ištirpinti tinkamame tirpiklyje ir tokiu būdu ekstruduoti [32]. Skirtumas nuo drėgno verpimo yra tas, kad oro tarpelio srityje pridamas pailgas srautas, kol siūlai patenka į koaguliacijos vonią, išvengiant stipraus šilumos perdavimo procesų ir fazių atskyrimo drėgno verpimo procese.

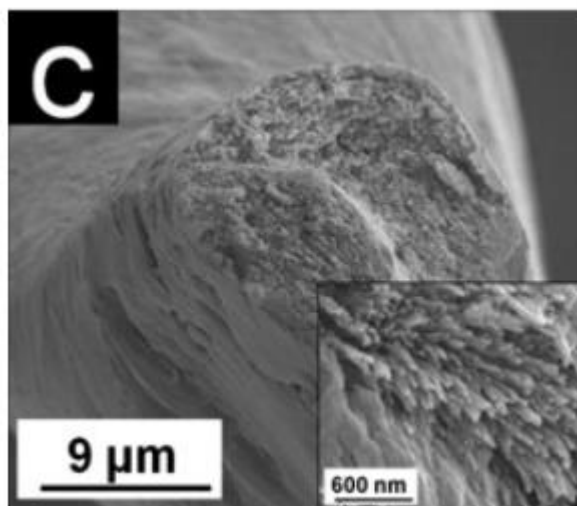
Keletas mokslinių darbų suteikia vertingos įžvalgos apie „*dry jet wet spinning*“ technologiją. Hauru ir kt. [33] ištyrė verpimo stabilumą ir aptarė ekstruzijos greičio, tempimo santykio, suktuko formos santykio ir vonios temperatūros poveikį mechaninėms savybėms ir celiuliozės gijų iš joninio skysčio tirpalo orientacijai, naudojant sauso srauto drėgnojo verpimo metodą. Yang ir kiti [34] gamino itin smulkius pluoštus, naudodami sausą srovę. Polimero kompozicijos, krešėjimo vonios temperatūros ir traukimo santykio poveikį skerspjuvio morfologijai, struktūrai ir tempimo savybėms pranešė Bajaj ir kt. [35].



8 pav. Sauso srauto šlapio verpimo schema [36]

Kadangi labai svarbu suprasti joninio skysčio išplovimą įtakojančius parametrus svarbu atkreipti dėmesį į tai koku metodu buvo atliekamas verpimas ir kokios išsplovimo sąlygos buvo pritaikytos. Peng Chen ir kiti. [37] atliko tyrimą su „dry jet wet spinning“ technologija, verpiant regeneruotą bakterinę celiuliozę (BC). Regeneruoti BC pluoštai buvo verpiami iš verpimo tirpalo, naudojant sausos srovės drėgną verpimą. Verpimo tirpalai 2 ml/min greičiu buvo išspausiti per suktuką į koaguliacinę vonią. Po to pluoštai buvo plaunami distiliuotu vandeniu, suvynioti aplink polipropileno išcentrinį vamzdelį ir džiovinami 60 °C temperatūros orkaitėje.

Atlikus tyrimą nustatyta, kad išverpti kompoziciniai pluošta parodė ištisinį lygų paviršių bei nustatytas gerokai padidėjęs kompozito elektrinis laidumas (žr. 9 pav.). Toks regeneruotas sudėtinis pluoštas gali būti naudojamas medicinoje, mechanikoje ir elektroje ir gali būti pirmtakas celiuliozės pagrindu pagamintiems anglies pluoštams gaminti.



9 pav. Regeneruoto BC pluošto skerspjūvio SEM vaizdas [37]

1.4.2. Elektrinis verpimas

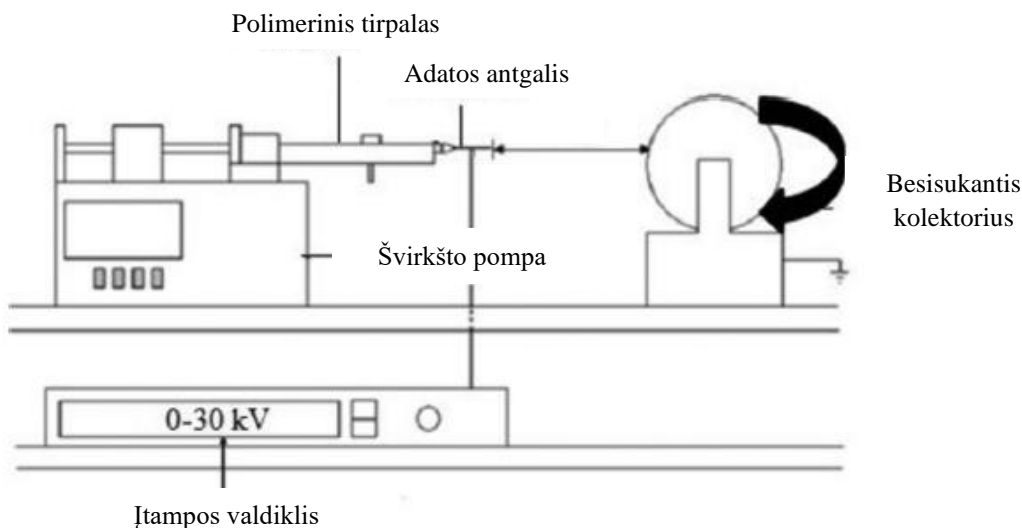
Elektrinis verpimas yra vienas iš paprasčiausių ir efektyviausių būdų gaminti labai didelius paviršiaus ir tūrio santykio mikro/nanopluoštus sub-ląstelių skalėje (žr. 10 pav.). Iki šiol daugelis sintetinių ir

natūralių biopolimerų buvo elektra suverpti į itin plonus pluoštus. Tačiau kai kurių natūralių biopolimerų verpimas vis dar yra iššūkis, o pagrindinė sukimosi elektra priežastis nėra aiški.

Paprastai elektrinis verpimas apima organinio tirpiklio išgarinimą iš tirpalo polimerinių pluoštų gamybai. Šiuose polimerų tirpaluose dažnai naudojami kenksmingi tirpikliai ir į aplinką patenka daug kenksmingų junginių, kuriuos sunku atgauti ir perdirbti.

JS, kaip naujai sukurta natūralių celiuliozių tirpiklių šeima, pasižymi ypatingais pranašumais, tokiais kaip puikus tirpinimo gebėjimas, didelis šiluminis stabilumas, lengvai perdirbamas dėl savo nevalyvumo, suformuodamas daug įvairių rūšių koreguodamas katijonų ar anijonų struktūrą ir kt., gali būti labai naudingas celiuliozės pramonėje kaip žaliasis tirpiklis. Nors JS gali labai gerai ištirpinti celiuliozę, daugeliu atvejų šio celiuliozės tirpalo sukimasis yra sunkus, o procesą sunku kontroliuoti nepertraukiamai purkšiant ir pluoštui gaminti.

Didelė JS klampa, didelė jonų jėga gali neišvengiamai sukelti vertikalų atsistojimą, šlapių pluoštų sukibimą ir susitraukimus elektros verpimo proceso metu, o tai taip pat kėlė problemų kitoms tirpiklių sistemoms. Todėl celiuliozės pluošto gamybos ir produktyvumo sunkumai apribos praktinį šių elektros verpimo nanopluosto membranų panaudojimą [38].

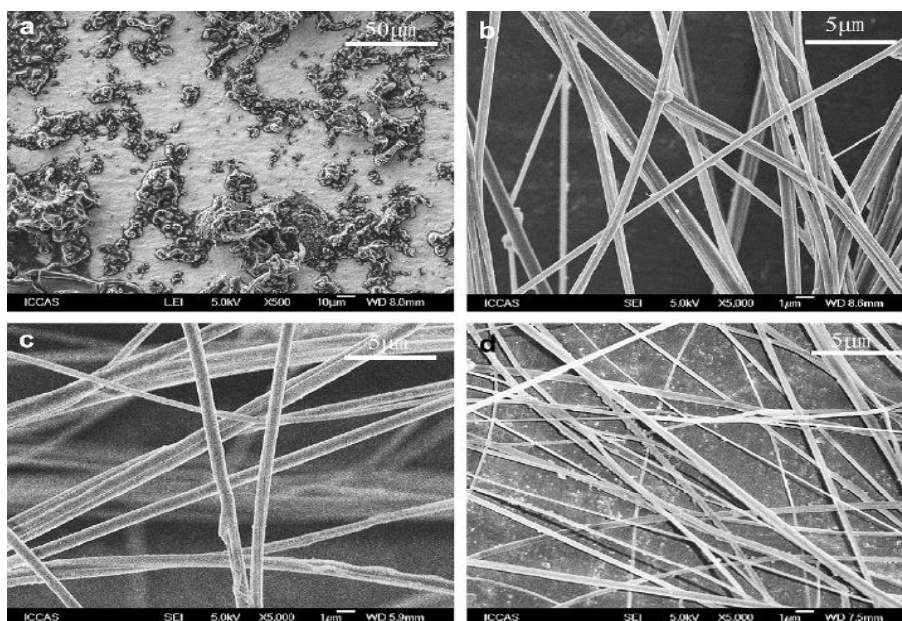


10 pav. Elektrinio verpimo schema [39]

1.5. Joninio skysčio likučių pašalinimas ir jo svarba siekiant gauti pluoštinę struktūrą

Shanshan Xu ir kiti. [38] savo moksliniame darbe „Natūralios celiuliozės elektrinis verpimas iš nepastovių tirpiklių sistemos“ atliko tyrimą. Pradinis pasiruošimas panašus kaip ir daugelio tyrimų, sumaišomi keli skirtingos koncentracijos bandiniai, atliekamas pats verpimo procesas ir pereiname prie joninio skysčio išplovimo. Eksperimento metu, po elektrinio verpimo kambario temperatūroje celiuliozės pluoštai 12 valandų buvo panardinami į etanolį ir po to plaunami etanoliu, kol elementų analizės metu nerandama joninio skysčio AMIMCl (C, H, N, S, Cl). Celiuliozės liejimo plėvelės buvo paruoštos iš 5 % celiuliozės masės ir AMIMCl tirpalų. Po valandos panardinimo į vandenį, plėvelės daug kartų buvo skalaujamos distiliuotu vandeniu ir etanoliu, kad būtų pašalintas likęs AMIMCl. Abi elektrolastinės celiuliozės pluoštinės membranos ir liejimo plėvelės 30 minučių buvo dedamos į vakuuminę krosnį 50 ° C temperatūroje, kad išdžiovintų tirpiklį.

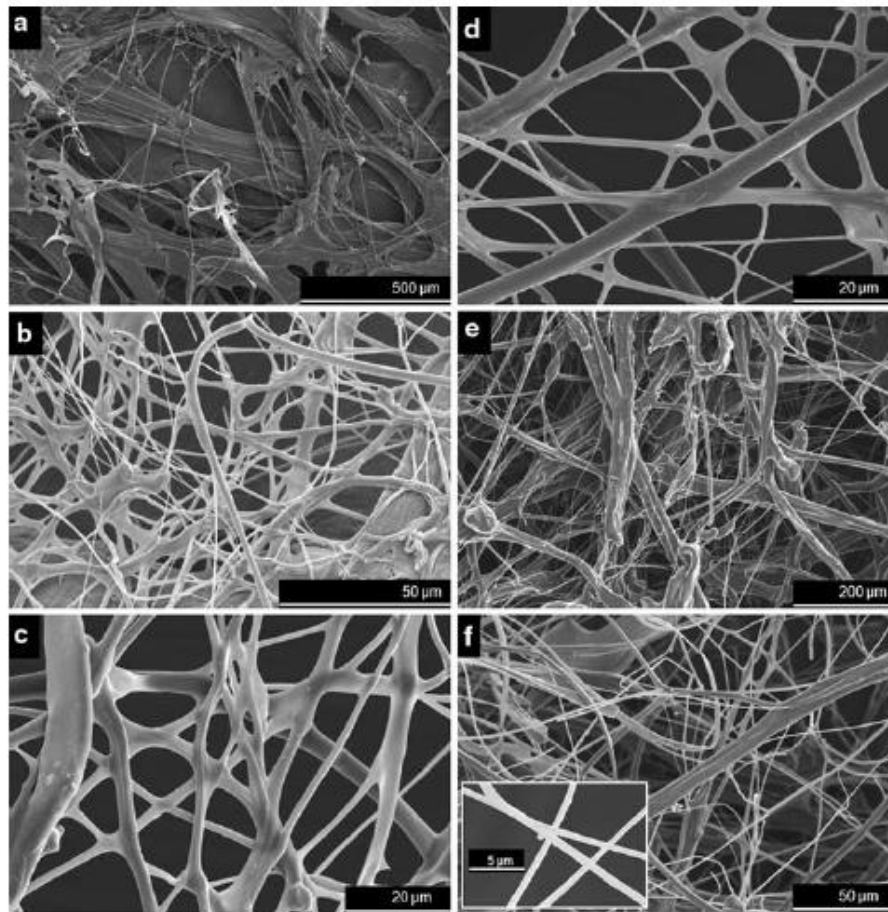
Bandymo rezultatai pavaizduoti 6 paveiksle. 6a pav. matoma, kad nebuvo galima gauti jokio pluošto, kai celiuliozės koncentracija buvo 1 %. Kaip parodyta 11b – d paveiksluose, lygiųjų celiuliozės pluoštų buvo galima gauti tik tada, kai polimero koncentracija ir tirpiklio santykis buvo tinkamose ribose, t.y., 1:2 arba 1:4.



11 pav. Celiuliozės pluoštų SEM vaizdai esant skirtingoms celiuliozės koncentracijoms ir skirtingiems AMMIMCl / DMSO santykiams. (a) 1 % masės, 1: 0; (b) 3 % masės, 1: 2; (c) 5 % masės, 1: 2; (d) 5 % masės, 1: 4; a) aliuminio folija buvo naudojama kaip kolektorius; (b – d) kaip kolektorius buvo naudojamas besisukantis vielinis būgnas [38]

Straipsnyje „Celiuliozės pluoštų, ištirpintų joniniame skystyje, apibūdinimas“ Shi-LI ir kiti [40] panaudojamas šlapias elektrinis verpimas, t.y., verpimo principas išlieka toks pat, tik besisukantis kolektorius papildomai patalpinamas į vandens vonelę. Kai elektrinis verpimas buvo baigtas, surinktas neaustinis pluoštas 30 minučių buvo panardintas į dejonizuotą vandenį 70 °C temperatūroje, kad būtų pašalintas BMIMCl, likęs ant neaustinio pluošto paviršiaus ir tuščiose erdvėse. Galiausiai taip gautas neaustinis celiuliozės pluoštas 24 valandas buvo džiovinamas vakuuminėje orkaitėje 60 °C temperatūroje.

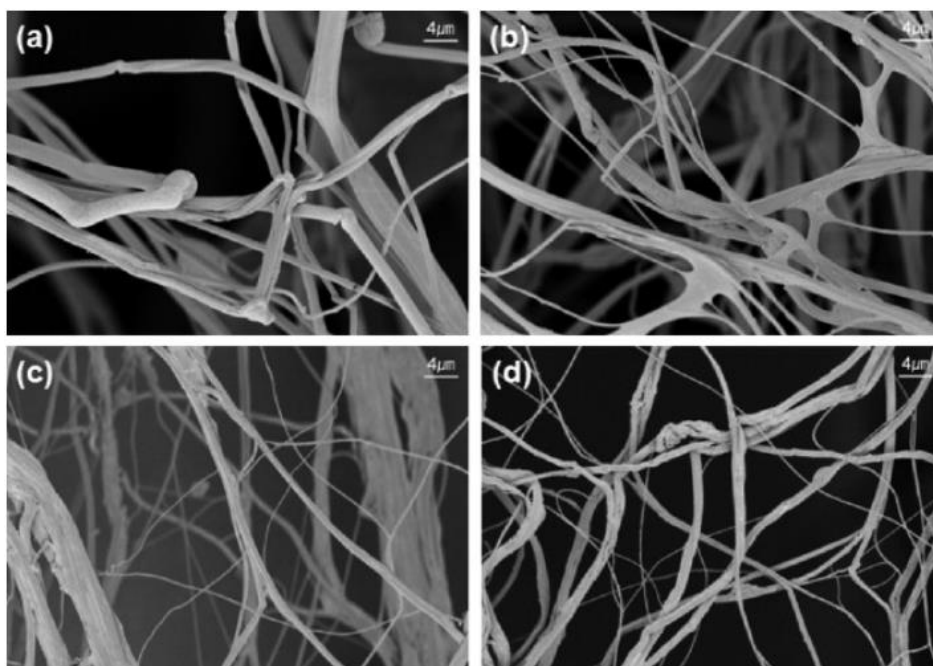
Esant mažai celiuliozės koncentracijai (1,5 % masės), buvo rasta daug masyvių darinių, nors egzistavo keletas celiuliozės pluoštų. Tai gali nulemti didelis verpimo greitis, reikalingas pernelyg praskiestam celiuliozės tirpalui apdoroti. Kai koncentracija padidėjo iki 2,4 % masės, vietoj minėtų masyvių darinių susidarė daugybė fibrilių, o gautų pluoštų skersmuo buvo apie 2 μm (žr. 12b pav.). Celiuliozės koncentracijai padidėjus iki 3 ir 4 %, dariniai beveik išnyko, matėsi smulkių pluoštų, kurių skersmuo buvo palyginti mažas. Lyginant pluoštų, susuktų iš 2,4, 3 ir 4 % masės tirpalų, dydžius, 4 % masės tirpalo pluoštų mažiausias dydis buvo apie 1 μm arba mažesnis. Galima interpretuoti, kad verpimo greitis ir plovimo greitis buvo subalansuoti, suteikiant stabilią elektrinio verpimo būklę ir nepertraukiamus pluoštus [40].



12 pav. SEM vaizdai iš elektriniu būdu išverptų celiuliozės pluoštų, gautų iš tirpalų, kurių skirtingas celiuliozės kiekis yra a- 1,5 % masės, b - 2,4 % masės, c - 3 % masės, d - 4 % masės, e - 5 % masės ir f – 4 % masės, pridėjus DMSO [40]

Kitame straipsnyje „Lignoceliuliozės biomasės verpimas elektriniu būdu naudojant joninį skystį“ [41], buvo stebima kokią įtaką verpiamam pluoštui turės skirtingi santykiai joninio skysčio ir biomasės. Tyrime buvo naudojamas elektrinis verpimas su švirkšto tipo sistema, kai pluoštas surenkamas ant besisukančio kolektoriaus (žr. 10 pav.). Viso eksperimento metu verpimo sąlygos buvo pastovios, t.y., įtampa – 35 kV, atstumas iki kolektoriaus – 15 cm.

Po verpimo, pluošte likęs joninis skystis buvo pašalintas etanoliu 4 °C temperatūroje mirkant 2 valandas, o po to pluoštas buvo praplautas dejonizuotu vandeniu. Koaguluotas pluoštas buvo gautas po 24 valandų džiovinimo 50 °C temperatūroje.



13 pav. SEM vaizdai iš elektrinio verpimo metodu gautų celiuliozės pluoštų [37]

13 paveiksle matomas gautas celiuliozės pluošto vaizdas po joninio skysčio išplovimo etapo. A – elektrinis verpimas, kai krito daug lašelių, b ir c – elektrinis verpimas, kai buvo nestabili srovė formuojant pluoštą, d – stabiliai, be fizinių nukrypimų suformuotas celiuliozės pluoštas. Iš paveikslų galima matyti, kad geriausiai susiformavo d raide pažymėtas pluoštas, joninis skystis yra puikiai pašalintas, aiškiai matosi atskiros gijos, kurios nėra sulipusios ar susigrupavusios į blokus.

1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Celiuliozė yra labiausiai paplitęs biologinis polimeras žemėje. Jis ilgą laiką buvo naudojamas daugelyje pramonės šakų, pavyzdžiui, tekstilės, popieriaus ir maisto pramonėje. Išradus sintetinius polimerus, celiuliozės svarba pramonėje sumažėjo. Tačiau pastarąjį dešimtmetį susidomėjimas celiulioze vėl grįžo dėl jos aplinkai nekenksmingų savybių, tokių kaip biologinis skaidumas, atsinaujinimas ir tvarumas.

Celiuliozės ištirpinimas joniniais skysčiais yra žingsnis link visapusiškai išnaudojamų celiuliozės išteklių. Ištirpinta celiuliozė naudojama elektros verpime, kur iš jos gaunama nano celiuliozės pluoštas. Reakcijos terpę (joninius skysčius) galima lengvai perdirbti ir pakartotinai naudoti.

Būdamas lengvai pagaminamas, netoksiškas celiuliozės nanopluoštas yra labai patrauklus tokiose srityse kaip kompozitų gamyba, ultrafiltravimas, audinių inžinerija, katalizė, saulės elementai, jutikliai ir baterijos.

Celiuliozės atgavimas yra gana paprastas, nereikalaujantis didelių energijos kaštų, daug cheminių medžiagų ir didelių auginimo ploto (atgaunama jau iš esamų produktų) procesas.

2. Tyrimų metodika

2.1. Tyrimo eiga

Naudojant tris skirtingus joninius skysčius pagaminami celiuliozės/joninio skysčio tirpalai (2 % W/W). Tirpinio elektrinio verpimo metodu suformuojami celiuliozės pluošto mėginiai (bandinių formavimo laikas - 4 h). Mėginiai formuojami vienodomis sąlygoms keičiant naudojamą joninį skystį. Mėginiai formuojami ant besisukančio būgno, kuris pamerktas vandenyje. Suformuoti mėginiai panaudojami joninio skysčio išsiplovimo kinetikos tyrime. Po išsiplovimo eksperimento mėginiai yra analizuojami siekiant nustatyti jų savybes, siekiant išsiaiškinti kaip celiuliozės neaustinį pluoštą įtakoja joninio skysčio išsiplovimo procedūros, bei nustatyti optimalias sąlygas.

2.1.1. Medžiagos

Celiuliozės pluoštas

Joniniai skysčiai:

- **JS1** 1-butil-3-metilimidazolio acetatas (≥ 95 %);
- **JS2** 1-decil-3-metilimidazolio chloridas + 1-etil-3-metilimidazolio acetatas (1:1);
- **JS3** 1-etil-3-metilimidazolio acetatas.

Dejonizuotas vanduo, etanolis (96,6 %) .

2.2. Tyrimo metodika

2.2.1. Tirpalų paruošimas

Celiuliozės pluoštas susmulkinamas (1×1 mm) ir džiovinamas 100°C temperatūroje 24 valandas.

Paruošiamas 2 proc. celiuliozės tirpalas (w/w). Ruošiant 10 g tirpalo pasveriamas 0,6 g celiuliozės ir 9,4 g joninio skysčio.

Išdžiovinta celiuliozė pasveriamas ir sudedama į kolbą, pasveriamas reikiamas kiekis joninio skysčio ir įdedamas magnetas. Maišoma ant magnetinės maišyklės 240 rpm, esant 90°C temperatūrai, 5 - 7 dienas arba kol tirpalas bus vienodos konsistencijos, be plaukiojančių neištirpusios celiuliozės gabalėlių.

2.2.2. Tyrimo stendas - Elektroverpimas

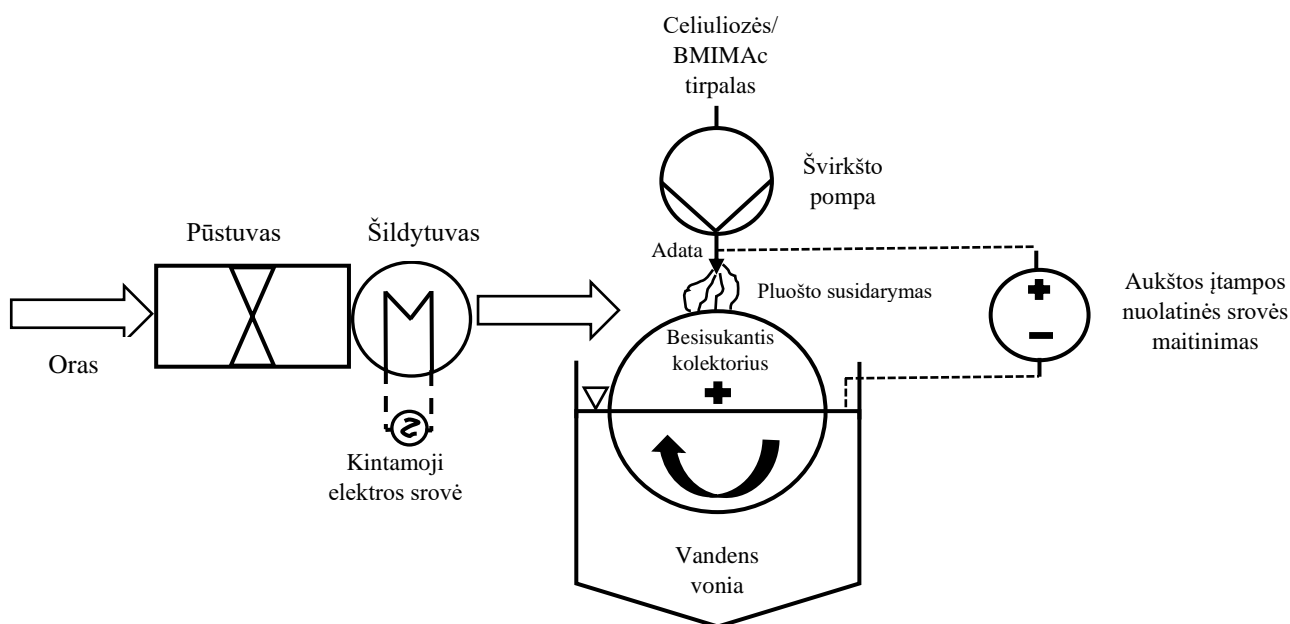
Modifikuotas šlapijo tipo elektrinio verpimo tyrimo stendas, kuriame pluoštas surenkamas ant besisukančio vandenyje panardinto kolektoriaus (būgno).

Šlapijo tipo elektrinis verpimo įrenginys (žr. 14 pav.) buvo specialiai sukurtas celiuliozės elektriniam verpimui iš joninio skysčio tirpalo į šlapiai besisukančią kolektorių. Pagrindiniai komponentai buvo polimero tiekimas (švirkšto siurblys LSP01-1A, Baoding Longer Precision Pump Co., Ltd., Kinija), šildymas (oro šildytuvas, Weldy AG, Šveicarija), aukštos įtampos generavimas ir tiekimas (įmonėje pastatytas nuolatinės srovės maitinimas. , 0–50 kV) ir pluošto surinkimas (besisukantis kolektorius, padengtas aliuminio folija, iš dalies panardintas į vandens vonią, skersmuo 11 cm, sukimosi greitis 50 aps./min.).

Celiuliozės / BMIMAc joninio skysčio tirpalas buvo įkeltas į 10 ml stiklinį švirkštą (Poulten & Graf GmbH, Deutschland) su geltona 23 matuoklio plienine adata („Fisnar Inc.“, JAV). Tirpalas įkraunamas, naudojant plieninę adatą, naudojant aukštą įtampą 10 kV ir tiekiamas srautu 2 ml/h (15 mm/h). Tirpalo klampa bus kontroliuojama palaikant temperatūrą švirkšte ir adatoje (~ 120 °C). Nustatytas 20 mm atstumas tarp adatos ir kolektoriaus. Elektros verpimo įrenginys buvo įrengtas kambario su oro kondicionieriumi pastovios santykinės drėgmės (RH 65 ± 3%) ir temperatūros (20 ± 1 °C) viduje. Pluošto formavimo trukmė – 4 h.

Elektros verpimo metu turėtų susidaryti celiuliozės / BMIMAc pluoštai, kurie iš teigiamai įkrautos adatos bus pernešti elektriniu lauku ir pritvirtinti prie neigiamai įkrauto besisukančio kolektoriaus. Besisukdamas kolektorius surenka naujai susiformavusius pluoštus, panardina juos vandenyje, taip ištirpindamas BMIMAc, o aliuminio folijoje lieka gelio išbrinkusių grynos celiuliozės pluoštų.

Užbaigus elektrinį verpimą, surinkta pluoštinės celiuliozės matrica toliau bus apdorojama, kad būtų pašalintas BMIMAc joninio skysčio likutis iš pluošto paviršiaus ir tuštumų.



14 pav. Celiuliozės iš joninio skysčio elektros verpimo principinė schema

2.2.3. Išplovimo tyrimo eiga

1 etapas. Po elektroverpimo mėginys yra laikomas distiliuoto vandens vonelėje 300ml, 12 h.

100 ml	300 ml	600 ml	900 ml
--------	--------	--------	--------

2 etapas. Mėginys dedamas į 1000 ml distiliuoto vandens stiklinę ir šildomas iki 70°C ir 40 min šildomas. Šis etapas atliekamas 3 kartus.

0 kartų	1 kartus	3 kartai	6 kartai	9 kartai
---------	----------	----------	----------	----------

3 etapas. Mėginys dedamas į 20% Etanolio tirpalą 100 ml ir laikomas 12 h.

0%	5%	10%	20%
----	----	-----	-----

4 etapas. Mėginys išimamas iš etanolio tirpalo ir užšaldomas (-20 °C), laikomas užšaldytas iki tolimesnio etapo.

5 etapas. Mėginys liofilizuojamas 24 h.

Po paruošimo analizuojamos mėginio savybės.

2.3. Tyrimo planas

Pradinėmis sąlygomis yra laikoma: 1 etapas – 300 ml; 2 etapas – 3 kartus; 4 etapas – 20 %.

2 lentelė. Tyrimo planas

Nr.	Mėginio kodas	Joninis skystis	1 etapas	2 etapas	3 etapas
Mėginiai pradinėmis tyrimo sąlygomis (skirtingi JS)(Pradinis taškas)					
1	M01	JS1	300 ml	3 kartus	20 %
2	M02	JS2	300 ml	3 kartus	20 %
3	M03	JS3	300 ml	3 kartus	20 %
Mėginiai suformuojami keičiant tyrimo sąlygas					
4	M11	JS1	100 ml	3 kartus	20 %
5	M12	JS1	300 ml	3 kartus	20 %
6	M13	JS1	600 ml	3 kartus	20 %
7	M14	JS1	900 ml	3 kartus	20 %
8	M20	JS1	300 ml	0 kartų	20 %
9	M21	JS1	300 ml	1 kartą	20 %
10	M22	JS1	300 ml	3 kartus	20 %
11	M23	JS1	300 ml	6 kartus	20 %
12	M24	JS1	300 ml	9 kartus	20 %
13	M31	JS1	300 ml	3 kartus	0 %
14	M32	JS1	300 ml	3 kartus	5 %
15	M33	JS1	300 ml	3 kartus	10 %
16	M34	JS1	300 ml	3 kartus	20 %
Mėginiai tikėtinomis geriausiomis sąlygomis naudojant skirtingus JS (palyginimui)					
17	M41	JS1	900 ml	9 kartus	20 %
18	M42	JS2	900 ml	9 kartus	20 %
19	M43	JS3	900 ml	9 kartus	20 %
Mėginiai tikėtinomis blogiausiomis sąlygomis naudojant skirtingus JS (palyginimui)					
20	M51	JS1	100 ml	0 kartų	0 %
21	M52	JS2	100 ml	0 kartų	0 %
22	M53	JS3	100 ml	0 kartų	0 %

Papildomos priemonės:

- Elektrinis virdulys vandens kaitinimui;
- Plieniniai 1 litro puodeliai.

Bandyamas prieš tyrimą

Prie pradedant vykdyti tyrimo planą reikia atlikti pirminį bandymą, kurio metu pagaminami 2 bandiniai. Skirtumas tarp jų yra tai kad vienas iš jų Nr. 01 gaminamas pagal aukščiau aprašytą metodiką nepratekančios vonelės sąlygomis, kitas Nr. 02 gaminamas pratekančios vonelės sąlygomis.

Abu mėginiai perkerpami pusiau ir plaunami atitinkamai pagal 20 ir 23 eksperimentų sąlygas, kurių Nr. 01-20, Nr. 01-23, Nr. 02-20 ir Nr. 02-23.

Šis pirminis tyrimas leis atsakyti ar vonelė į kurią atliekamas verpimas yra svarbi tyrimo rezultatams.

2.4. Celiuliozės pluošto analitiniai metodai

2.4.1. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM)

Skenuojamoji elektronų mikroskopija (SEM) naudoja fokusuotą didelės energijos elektronų pluoštą, kad generuotų įvairius signalus ant kietų bandinių paviršiaus. Signalai, gaunami dėl elektronų ir mėginių sąveikos, atskleidžia informaciją apie mėginį, įskaitant išorinę morfologiją (tekstūrą), cheminę sudėtį ir kristalinę struktūrą bei medžiagų, sudarančių mėginį, orientaciją. Daugumoje programų duomenys renkami pasirinktame mėginio paviršiaus plote ir sukuriamas dvimatis vaizdas, kuris rodo šių savybių erdvinis pokyčius. Plotus, kurių plotis svyruoja nuo 1 cm iki 5 mikronų, galima nuskaityti nuskaitymo režimu, naudojant įprastus SEM metodus (padidėjimas svyruoja nuo 20X iki maždaug 30 000X, erdvinė skiriamoji geba nuo 50 iki 100 nm). SEM taip pat gali atlikti pasirinktų taškų vietų analizę [42].

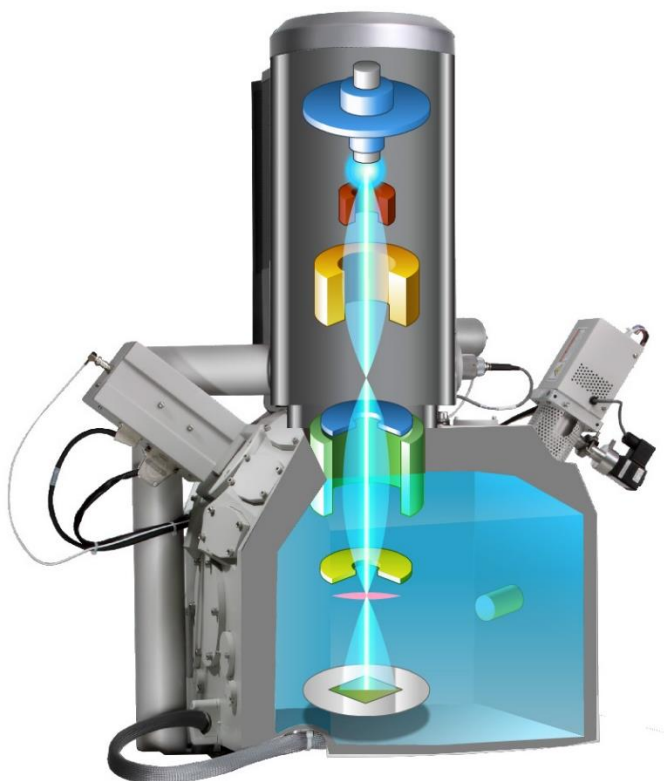
SEM pagreitėję elektronai perneša reikšmingą kiekį kinetinės energijos, ir ši energija išsisklaido kaip įvairūs signalai, kuriuos sukuria elektronų ir mėginių sąveika, kai krintantys elektronai sulėtėja kietajame mėginyje. Šie signalai apima antrinius elektronus (generuojančius SEM vaizdus), atgalinio išsklaidymo elektronus (GSE), difraktuotus atgalinio išsklaidymo elektronus (EBSD, kurie naudojami mineralų kristalų struktūroms ir orientacijoms nustatyti), fotonus (būdingi rentgeno spinduliai, naudojami elementų analizei ir kontinuumui). Rentgeno spinduliai, matoma šviesa (katodoluminescencija - CL) ir šiluma. Antriniai elektronai ir atgalinio išsklaidymo elektronai dažniausiai naudojami vaizdų mėginiams vaizduoti: antriniai elektronai yra vertingiausi rodant morfologiją ir topografiją ant mėginių, o atgaliniai išsklaidyti elektronai yra vertingiausi iliustruojant kompozicijos kontrastus daugiafaziuose mėginiuose (t.y., norint greitai diferencijuoti fazes) [42].

Rentgeno spindulių generavimas gaunamas neelastingu susidūrusių elektronų susidūrimu su elektronais atskiruose mėginio atomų pavadinimuose (apvaskaluose). Kai sužadinti elektronai grįžta į žemesnės energijos būsenas, jie skleidžia rentgeno spindulius, kurie yra fiksuoto bangos ilgio (tai susiję su elektronų energijos lygių skirtingais apvaskalais skirtingam elementui). Taigi kiekvienam mineralo elementui, kurį „sužadina“ elektronų pluoštas, būdingi rentgeno spinduliai. SEM analizė laikoma „neardomąja“. Tai yra rentgeno spinduliai, kuriuos sukelia elektronų sąveika, nepraranda mėginio tūrio, todėl galima pakartotinai analizuoti tas pačias medžiagas [42].

Pagrindiniai visų SEM komponentai yra šie (žr. 15 pav.) :

- elektronų šaltinio („pistoletas“);
- elektroniniai lęšiai;
- pavyzdžių etapas;
- detektoriai visiems dominantiems signalams;
- ekrano/duomenų išvesties įrenginiai;
- infrastruktūros reikalavimai: maitinimo šaltinis, vakuuminė sistema, aušinimo sistema, vibracijos neturinti patalpa, aplinka be magnetinio ir elektrinio laukų.

SEM visada turi bent vieną detektorių (dažniausiai antrinių elektronų detektorių), o dauguma jų turi papildomus detektorius. Konkrečios konkreto instrumento galimybės yra kritiškai priklausomos nuo to, kokius detektorius jis talpina [42].



15 pav. SEM įrenginio brėžinys [42]

Kaip ir kiekvienas metodas SEM analizė turi tam tikrų pliusų. Nėra jokių kitų priemonių, kuriomis būtų galima tirti kietąsias medžiagas, palyginti su SEM. SEM yra kritinė visose srityse, kuriose reikia apibūdinti kietąsias medžiagas. Nors šis indėlis labiausiai susijęs su geologinėmis programomis, svarbu pažymėti, kad šios programos yra labai nedidelis mokslinių ir pramoninių pritaikymų, egzistuojančių šiam prietaisui, pogrupis. Daugumą SEM yra palyginti lengva valdyti, su patogiomis „intuityviomis“ sąsajomis. Daugeliui programų reikia minimaliai paruošti mėginį. Daugelyje programų duomenys greitai kaupiami. Šiuolaikiniai SEM generuoja duomenis skaitmeniniais formatais, kurie gali būti labai patogiai perkelti ir dalinami [42].

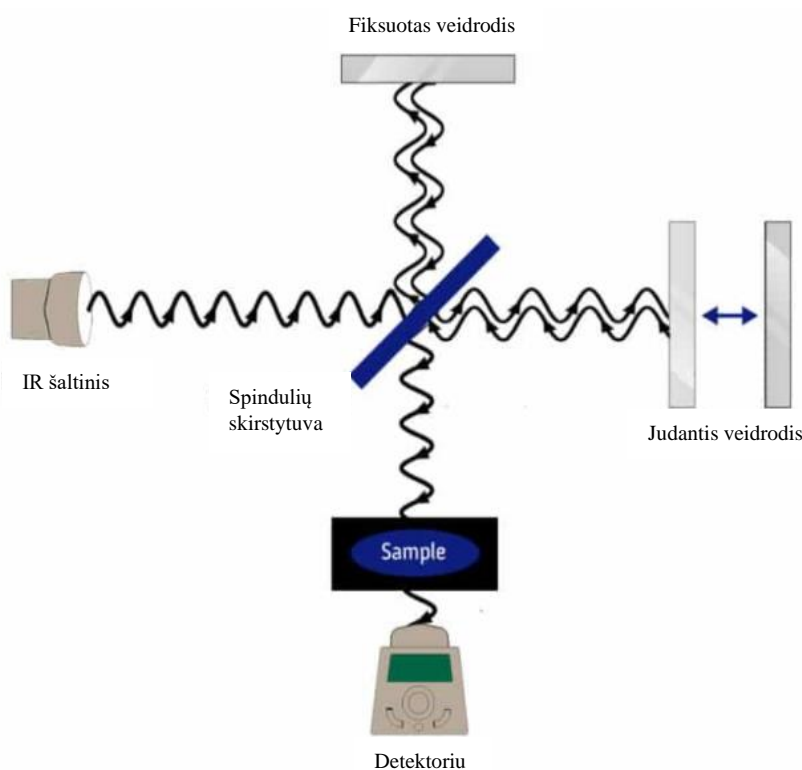
Tačiau SEM analizė turi ir minusų. Mėginiai turi būti kieti ir jie turi tilpti į mikroskopo kamerą. Maksimalus horizontalių matmenų dydis paprastai yra 10 cm, vertikalūs matmenys paprastai yra daug ribotesni ir retai viršija 40 mm. Daugelio prietaisų mėginiai turi būti stabilūs vakuume. Mėginiai, greičiausiai išsiskiriantys žemu slėgiu (uolienos, prisotintos angliavandeniliais, „šlapi“ mėginiai, pvz., Akmens anglis, organinės medžiagos ar išbrinkę moliai, ir mėginiai, kurie gali nukristi esant žemam slėgiui) yra netinkami tyrimui įprastose SEM. Tačiau egzistuoja ir „mažo vakuumo“ bei „aplinkos“ SEM, ir daugelį šių mėginių galima sėkmingai ištirti šiuose specializuotuose instrumentuose. Nuo elektros izoliuotiems mėginiams tirti naudojant įprastas SEM reikia padengti elektrai laidžią dangą, nebent prietaisą galima naudoti mažo vakuumo režimu [42].

2.4.2. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR)

FTIR analizė matuoja elektromagnetinės spinduliuotės spektro infraraudonųjų spindulių sritį, kurios bangos ilgis yra mažesnis ir dažnis mažesnis nei matomos šviesos, ir kurią galima išmatuoti mėginyje, kai jai taikoma infraraudonoji spinduliuotė (IR). Pagrindinė darbo teorija yra ta, kad ryšiai tarp skirtingų elementų sugeria šviesą skirtingais dažniais. Šviesa matuojama naudojant infraraudonųjų spindulių spektrometrą, kuris sukuria infraraudonųjų spindulių spektrą. IR spektras yra vertikalios ašies medžiagos infraraudonųjų spindulių šviesos absorbcijos ir horizontalios ašies dažnio (bangos ilgio) grafikas [43].

FTIR analizė matuoja infraraudonųjų spindulių srities bangų ilgių diapazoną, kuriuos absorbuoja medžiaga. Tai pasiekama taikant infraraudonąją spinduliuotę (IR) medžiagos mėginiams. Matuojant mėginio infraraudonosios šviesos energijos absorbciją įvairiais bangos ilgiais, nustatoma medžiagos molekulinė sudėtis ir struktūra. Nežinomos medžiagos nustatomos ieškant spektro pagal etaloninių spektrų duomenų bazę. Medžiagas galima kiekybiškai įvertinti naudojant FTIR medžiagų apibūdinimo metodiką, jei tik galima sukurti žinomos dominančios sudedamosios dalies žinomos koncentracijos standartinę kreivę.

FTIR analizė gali būti naudojama nežinomoms medžiagoms, polimerų priedams, medžiagos paviršiaus užterštumui ir kt. Tyrimų rezultatai gali tiksliai nustatyti mėginio molekulinę sudėtį ir struktūrą. Mėginiams identifikuoti naudojamas paprastas prietaisas, vadinamas interferometru, sukuriant optinį signalą su visais jame užkoduotais IR dažniais. Signalą galima greitai išmatuoti. Tada signalas dekoduojamas taikant matematinę techniką, vadinamą Furjė transformacija. Šis kompiuterio sukurtas procesas sukuria spektrinės informacijos atvaizdavimą. Gautas grafikas yra spektras, kuris tada ieškomas pagal etalones bibliotekas, kad būtų galima identifikuoti [43].



16 pav. FTIR metodo veikimo principas [43]

Pritvirtinus mikroskopą, galima analizuoti net 20 mikronų mėginius. Tai leidžia greitai ir ekonomiškai identifikuoti nežinomas daleles, likučius, plėveles ar pluoštus. FTIR bandymai taip pat gali išmatuoti kai kurių polimerų oksidacijos lygį arba kitų polimerų kietėjimo laipsnius, taip pat kiekybiškai įvertinti teršalus ar medžiagų priedus [43].

2.4.3. Rentgeno spindulių difrakcija (XRD)

Rentgeno spindulių difrakcija (XRD) yra greita analitinė technika, pirmiausia naudojama kristalinės medžiagos fazėms identifikuoti ir gali suteikti informacijos apie ląstelės vieneto matmenis. Analizuojamas bandinys smulkiai sumalamas, homogenizuojamas ir nustatoma jo vidutinė biri sudėtis [44].

1912 metais, Maxas Von Laue'as nustatė, kad kristalinės medžiagos veikia kaip trijų matmenų difrakcinės grotelės rentgeno bangos ilgiams, panašioms į plokštumų tarpą kristalinėje gardelėje. Rentgeno spindulių difrakcija dabar yra įprasta kristalų struktūrų ir atomų tarpų tyrimo metodika. Rentgeno spindulių difrakcija pagrįsta konstruktyviu monochromatinių rentgeno spindulių ir kristalinio mėginio trikdžiais. Šiuos rentgeno spindulius generuoja katodinių spindulių vamzdelis, filtruojamas gaminant monochromatinę spinduliuotę, kolimuojamas, kad susikauptų, ir nukreipiamas į mėginį [44].

Krintančiųjų spindulių sąveika su mėginiu sukelia konstruktyvų trukdį (ir difrakuotą spindulį), kai sąlygos atitinka Braggo dėsnį ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Šis dėsnis sieja elektromagnetinės spinduliuotės bangos ilgį su difrakcijos kampu ir gardelės atstumu kristaliniame mėginyje. Šie difrakuoti rentgeno spinduliai aptinkami, apdorojami ir skaičiuojami. Nuskaitant mėginį per 2θ kampus, dėl atsitiktinės miltelių pavidalo orientacijos turėtų būti pasiektos visos įmanomos gardelės difrakcijos kryptys [44].

Difrakcijos smailių pavertimas d-intervalais leidžia nustatyti mineralą, nes kiekvienas mineralas turi unikalų d-intervalų rinkinį. Įprastai toks rezultatas pasiekiamas palyginus d atstumus su standartiniais atskaitos modeliais. Visi difrakcijos metodai yra pagrįsti rentgeno spindulių generavimu rentgeno vamzdyje. Šie rentgeno spinduliai yra nukreipti į mėginį ir surenkami difrakuoti spinduliai. Pagrindinis visos difrakcijos komponentas yra kampas tarp krintančių ir difrakuotų spindulių [44].

Rentgeno difraktometrai susideda iš trijų pagrindinių elementų (žr. 17 pav.): rentgeno spindulių šaltinio, mėginio laikiklio ir rentgeno detektoriaus. Išsami informacija apie rentgeno spindulius katodinių spindulių vamzdyje generuojama kaitinant kaitinamąjį siūlą, kad gautųsi elektronai, pagreitinant elektronus link taikinio, naudojant įtampą, ir bombarduojant tikslią medžiagą elektronais. Kai elektronai turi pakankamai energijos, kad išstumtų tikslios medžiagos vidinius apvalkalo elektronus, gaunami būdingi rentgeno spindulių spektrai. Šie spektrai susideda iš kelių komponentų, dažniausiai - K_α ir K_β . Konkretūs bangos ilgiai būdingi tikslinei medžiagai (Cu, Fe, Mo, Cr) [44].

Norint sukurti difrakcijai reikalingus monochromatinius rentgeno spindulius, reikia filtruoti folijomis ar kristalų monochrometrais. Varis yra labiausiai paplitusi tiksli medžiaga monokristalinei difrakcijai. Tokie rentgeno spinduliai yra kolimuojami ir nukreipiami į mėginį. Kai mėginys ir detektorius yra sukami, registruojamas atspindėtas rentgeno spindulių intensyvumas [44].

Kai krintančių rentgeno spindulių, trikdančių mėginį, geometrija patenkina Braggo lygtį, atsiranda konstruktyvių trukdžių ir atsiranda intensyvumo smailė. Detektorius įrašo ir apdoroja šį rentgeno

signalą ir konvertuoja signalą į skaičiavimo greitį, kuris tada išvedamas į tokį įrenginį kaip spausdintuvas ar kompiuterio monitorius. Rentgeno difraktometro geometrija yra tokia, kad mėginys sukasi kolimuoto rentgeno spindulio kelyje kampu θ , o rentgeno detektorius yra sumontuotas ant alkūnės, kad surinktų difrazuotus rentgeno spindulius. Prietaisas, naudojamas palaikyti kampą ir pasukti mėginį, vadinamas goniometru arba kampamačiu. Tokio metodo duomenys renkami 2θ nuo $\sim 5^\circ$ iki 70° kampais, kurie iš anksto būna nustatyti tyrime [44].



17 pav. XRD difraktometras [45]

XRD yra plačiausiai pritaikoma analizė nežinomoms kristalinėms medžiagoms (pvz., mineralams, neorganiniams junginiams) identifikuoti. Nežinomų kietųjų medžiagų nustatymas yra labai svarbus geologijos, aplinkos mokslo, medžiagų mokslo, inžinerijos ir biologijos studijoms. XRD analizė taip pat gali būti pritaikoma:

1. kristalinių medžiagų apibūdinimui;
2. identifikuoti smulkiagrūdžius mineralus, tokius kaip moliai ir mišriojo sluoksnio moliai, kuriuos sunku optiškai nustatyti;
3. vienetinių ląstelių matmenų nustatymui;
4. mėginio grynumo matavimams [44].

2.4.4. Kietafazis branduolių magnetinis rezonansas (MBR)

Kietojo kūno MBR spektroskopija yra ypatinga branduolio magnetinio rezonanso (MBR) spektroskopijos rūšis, kuriai būdinga anizotropinė (nuo krypties priklausoma) sąveika. Palyginti su labiau paplitusia MBR spektroskopija, paprastai reikalinga papildoma aparatūra didelės galios radijo dažnio spinduliavimui ir maginio kampo sukimui [46].

Šiame tyrime kietojo kūno ^1H MAS, $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP MAS BMR eksperimentai buvo atlikti $9,4^\circ\text{C}$ temperatūroje naudojant „Bruker Avance III HD 400“ BMR spektrometrą, veikiantį atitinkamai 400,2 ir 100,6 MHz dažniu, ^1H ir ^{13}C , naudojant 4 BL CP BB DVT dvigubą rezonansą. CP MAS zondas ir 4 mm yra cirkonio oksido rotoriai. Matavimai buvo atlikti esant 298 K dažniui, o mėginio sukimosi greitis buvo nustatytas 10 kHz. ^1H MAS eksperimentams buvo naudojama seka, naudojant du 180° perfokusavimo impulsus su 2 μs vėlavimu, siekiant pašalinti signalą iš zondo fono [47].

^1H 90° sužadavimo impulsas buvo 2,4 μs , o naudojant 5 s pasikartojimo vėlavimą buvo sukaupti 64 nuskaitymai. $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP MAS matavimai buvo atlikti su 2 ms kontakto trukme, naudojant 1–50 % rampą ^1H kanale. Naudojant 5 s kartojimo vėlavimą, buvo sukaupta 1024–10240 nuskaitymų. ^1H ir $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP MAS NMR spektrai buvo susieti su TMS, naudojant adamantaną (^1H poslinkis = 1,85 ppm, ^{13}C poslinkis = 29,47; 38,52 ppm) kaip išorinį standartą [48].

2.4.5. Mechaninės savybės

Pluoštinės celiuliozės mechaninės savybės buvo nustatomos naudojant universalią medžiagų bandymo mašiną (BDO-FB 0,5 TH, Zwick GmbH & Co, Vokietija) kontroliuojamoje aplinkoje pagal standartą ASTM D 882. Skersinės galvos judėjimas nustatytas 0,05 mm/min., t.y., 3 mm/min. Matuojami stačiakampiai mėginiai, kurių matmenys yra 5 mm pločio ir 60 mm ilgio. Prieš kiekvieną bandymą vidutinės vertės buvo apskaičiuotos iš trijų matavimų ir vėliau panaudotos nustatant mechanines savybes. Poslinkis buvo matuojamas kaip skersinis judesys.

2.5. Celiuliozės tirpalo analitiniai metodai

2.5.1. Celiuliozės tirpalo dinaminės klampės matavimas

Celiuliozės/BMIMAc joninių skysčių tirpalų reologinės savybės (klampumas) buvo matuojamos naudojant reometrą. Reometras yra laboratorinis įtaisas, naudojamas skysčio, suspensijos ar srutų tekėjimo būdui matuoti reaguojant į veikiamas jėgas. Jis naudojamas tiems skysčiams, kurių negalima apibrėžti pagal vieną klampės vertę, todėl reikia nustatyti ir išmatuoti daugiau parametrų, nei klampės atveju. Jis matuoja skysčio reologiją.

Yra du išskirtinai skirtingi reometrų tipai. Reometrai, kontroliuojantys taikomą kirpimo įtempį ar šlyties įtampą, vadinami sukamaisiais arba kirpimo reometrais, tuo tarpu reometrai, taikantys ekstensinį įtempį arba ekstensinį tempimą, yra ekstensiniai reometrai. Rotaciniai arba šlyties tipo reometrai paprastai yra suprojektuoti kaip vietiniai įtempio kontroliuojami prietaisai (valdyti ir pritaikyti vartotojo nustatytą kirpimo įtempimą, kuris gali išmatuoti susidarantį kirpimo įtempį) arba vietinis įtempio valdomas prietaisas (valdyti ir naudoti vartotojo apibrėžtą kirpimo įtempį ir išmatuoti susidariusį kirpimo tempimą) [49].

Matavimai buvo atlikti naudojant kūgio ir plokštės geometriją, kurios skersmuo 25 mm, o kūgio kampas - $5,4^\circ$, kambario temperatūroje. Pastovaus šlyties klampumas buvo matuojamas esant šlyties įtempiams, esant 0,24–370 Pa.

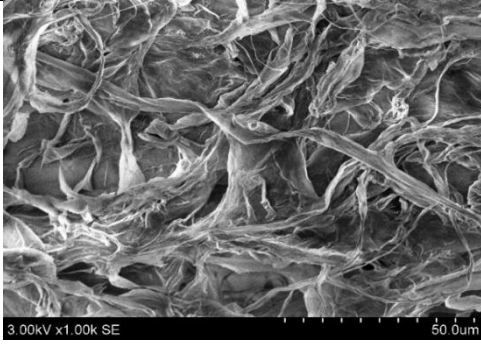

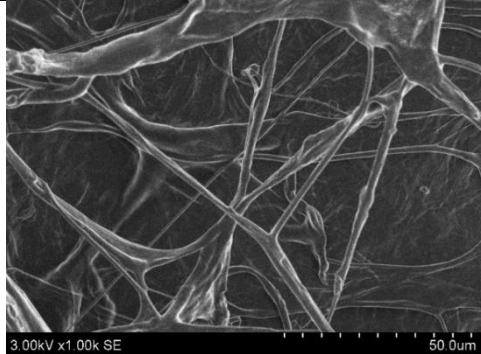

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Pluošto morfologija

3.1.1. Bandymo prieš tyrimą rezultatai

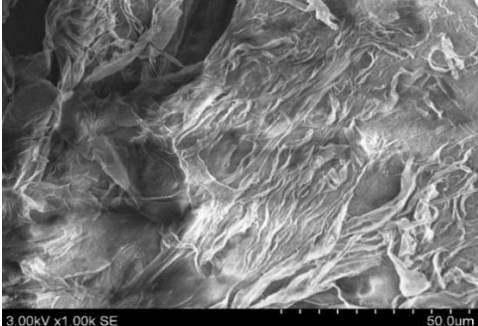

Prieš pradėdant vykdyti tyrimo planą buvo atliktas pirminis bandymas siekiant nustatyti kokios sąlygos yra tinkamiausios gauti kokybišką celiuliozės pluoštą. Vienas tyrimas buvo vykdomas pratekančios vonelės sąlygomis (žr. 3 lentelę), kitas – nepratekančios vonelės sąlygomis (žr. 4 lentelę).

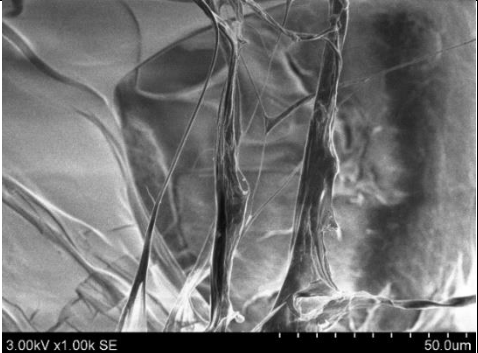

3 lentelė. Mėginiai nepratekančios vonelės sąlygomis

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
01-20			Celiuliozės pluoštas
01-23			Plėvelė

Atlikus pirmąjį bandymą nepratekančios vonelės sąlygomis pastebėta, kad tikėtinomis geriausiomis JS išplovimo sąlygomis (žr. 3 lentelė. Nr. 01-20) buvo išverptas celiuliozės pluoštas, o tikėtinomis prasčiausiomis JS išplovimo sąlygomis (žr. 3 lentelė. Nr. 01-23) buvo nustatyta plėvelinė struktūra.

4 lentelė. Mėginiai pratekančios vonelės sąlygomis

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
02-20			Sluoksniuota plėvelinė struktūra

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
02-23			Plėvelė

Antrasis bandymas atliktas pratekančios vonelės sąlygomis. Geriausiomis tikėtinomis JS išplovimo sąlygomis buvo nustatyta sluoksniuota plėvelinė struktūra (žr. 4 lentelė. Nr. 02-20). Prasčiausiomis tikėtinomis JS išplovimo sąlygomis nustatyta plėvelė (žr. 4 lentelė. Nr. 02-23). Nr. 02-20 bandinys buvo geresnis už Nr. 02-23, nes jame susiformavo sluoksniais atskira plėvelė, o tai yra geriau nei vieno sluoksnio plėvė, tačiau palyginus gautus rezultatus pratekančios ir nepratekančios vonelės sąlygomis pastebima, kad gauti rezultatai yra geresni nepratekančios vonelės sąlygomis, nes ten nustatytas celiuliozės pluoštas.

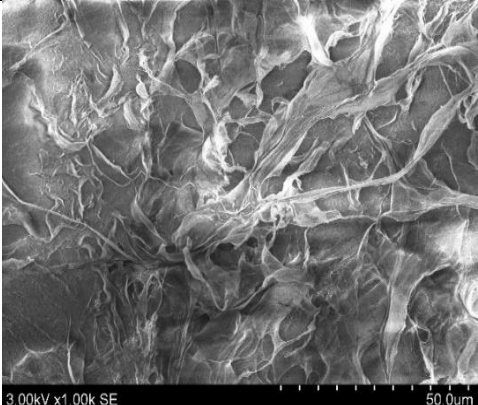

Atliekant nepratekančios vonelės bandymą buvo nustatyta ir kiek joninio skysčio galima atgauti po elektroverpimo proceso. Po elektroverpimo vonelėje esantis distiliuotas vanduo su joninio skysčio likučiais buvo supiltas į kolbą ir pasvertas prieš džiovinimą. Džiovinimas atliekamas siekiant išgarinti visą vandenį iš tirpalo, kad liktų tik joninis skystis. Po džiovinimo dar kartą pasveriamą kolbą siekiant sužinoti likusį svorį po vandens išgarinimo. Nustatyta, kad elektroverpimui naudojant ~ 10 g celiuliozės tirpalo, iš jo galima atgauti 5,74 g joninio skysčio.

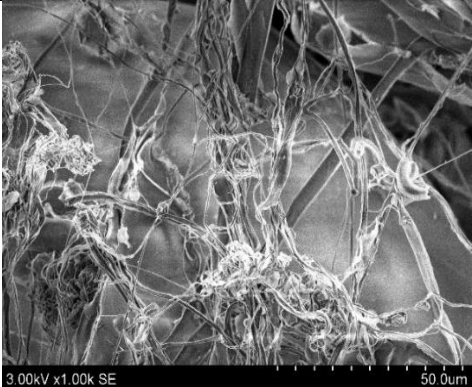

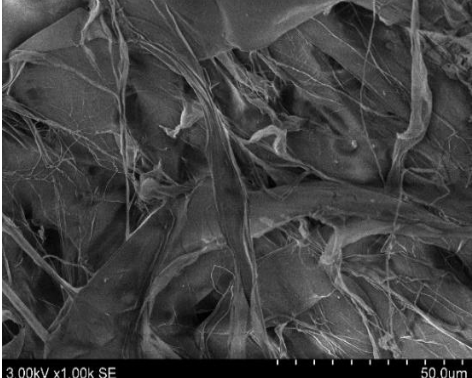

Įvertinus eksperimento rezultatus buvo nustatyta, kad vonelė į kurią atliekamas verpimas gali turėti įtakos verpimo rezultatams, todėl visi tyrimai buvo vykdomi nepratekančios vonelės sąlygomis.

3.1.2. Mėginiai pradinėmis tyrimo sąlygomis

Siekiant objektyviai įvertinti tyrimo rezultatus, o taip pat tarpusavyje palyginti skirtingus plačiai naudojamus JS su būtent šiam tyrimui parinktu buvo nustatytos pradinės tyrimo sąlygos su trimis skirtingais JS ir atliktas palyginamasis tyrimas (žr. 2 lentelę).

5 lentelė. Mėginiai skirtingomis tyrimo sąlygomis (skirtingi JS) (pradinis taškas)

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
M01			Susidarė plėvelė (JS1)

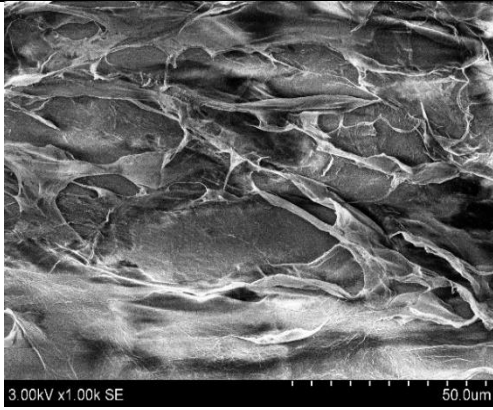

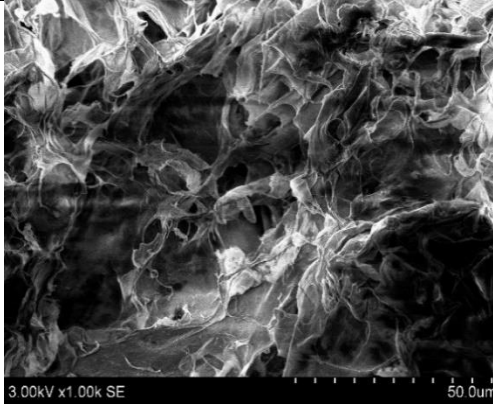

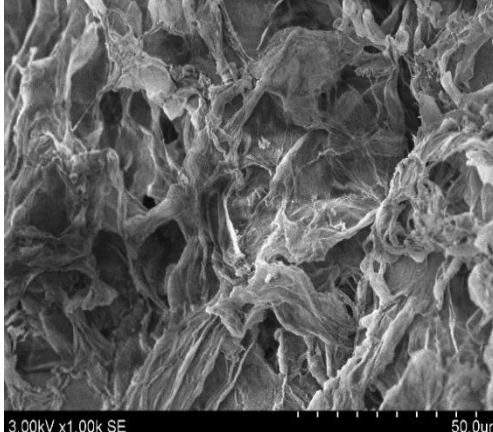

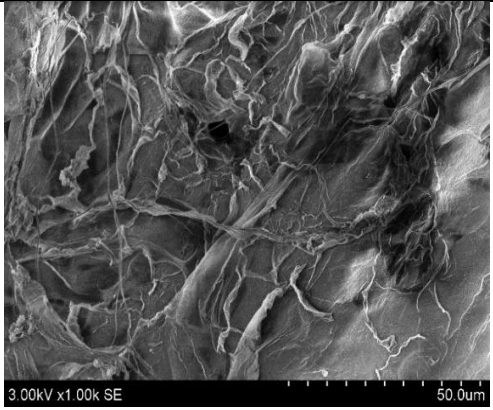

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
M02			Celiuliozės pluoštas (JS2)
M03			Susidarė pusiau membrana (JS3)

Atliktas bandymas nustatytomis pradinėmis sąlygomis parodė (žr. 5 lentelę), kad su JS1 susidarė plėvelinė struktūra, su JS2 nustatyta pluoštinė struktūra, o JS3 – susidarė pusiau membrana. Šis taškas parodo, jog su plačiausiai naudojamais joniniais skysčiais parinktomis pradinėmis tyrimo sąlygomis pavyko suformuoti pluoštinę struktūrą, tačiau to nepavyko padaryti su šiam tyrimui parinktu pagrindiniu joniniu skysčiu. Nors jis ir yra keletą kartų pigesnis bei labiau draugiškas aplinkai.

3.1.3. Mėginiai suformuoti keičiant tyrimo sąlygas

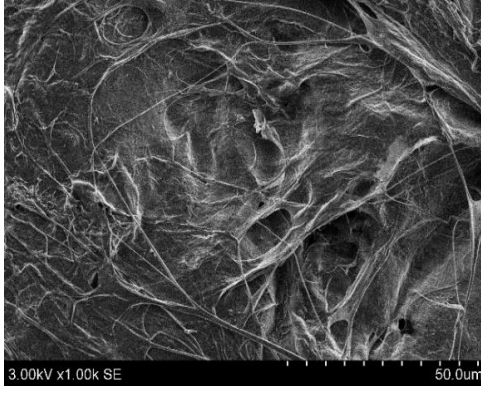

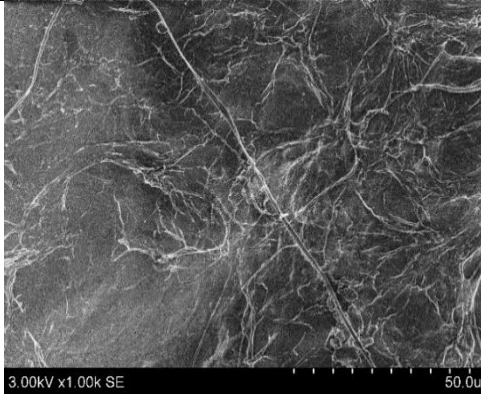

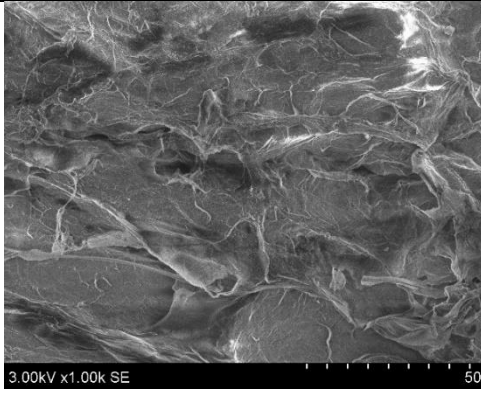

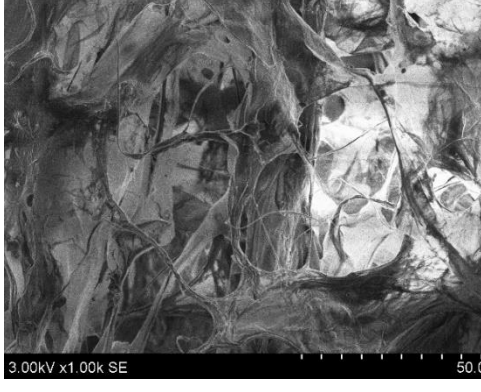

Pirmojo tyrimo etapo metu buvo siekiama nustatyti pirminiam praplovimui naudojamo vandens tūrio įtaką celiuliozės pluošto formavimuisi, bei jo koaguliacijos procesui (žr. 6 lentelę). Šio tyrimo rezultatai leidžia daryti išvadą, jog didesnis naudojamas vandens tūris pirminiam praplovimui gerina celiuliozės pluošto pirminę koaguliaciją, bei celiuliozės pluošto formavimąsi. Pagrindinė koagulianto (vandens) funkcija yra sąveikaujant su JS anijonais pakeisti celiuliozės hidroksilus. Celiuliozės-celiuliozės vandenilio ryšiai yra reformuojami ir agregacija prasideda dėl JS-anijonų pašalinimo iš celiuliozės hidroksilo grupių. Po elektroverpimo susiformavusi celiuliozė būna antrojo tipo celiuliozė, kuri yra labiau amorfinė ir mažiau kristalinė nei pirmojo tipo tyrimui naudojama celiuliozės žaliava. Visi bandiniai nuo Nr. M11 iki Nr. M34 suformuoti naudojant 1-butil-3-metilimidazolio acetatą.

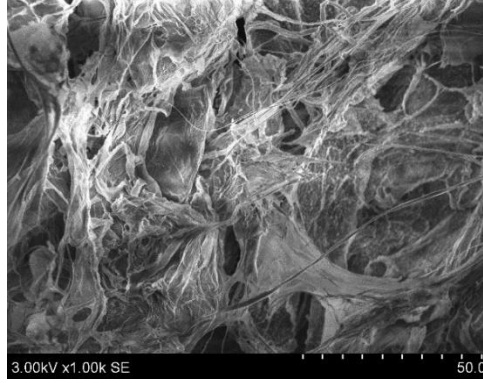

6 lentelė. Mėginiai suformuoti keičiant sąlygas pirmame etape

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
M11			Distiliuoto vandens – 100 ml. Susidarė plėvelė (JS1)
M12			Distiliuoto vandens – 300 ml. Susidarė lakštinė struktūra, sluoksniuota plėvelė (JS1)
M13			Distiliuoto vandens – 600 ml. Susidarė lakštinė struktūra, sluoksniuota plėvelė (JS1)
M14			Distiliuoto vandens – 900 ml. Susidarė lakštinė struktūra, sluoksniuota plėvelė (JS1)

Atlikus sąlygų keitimus pirmame etape, kitas etapas yra šildymo etapas, kai mėginys merkiamas į 1000 ml. distiliuoto vandens stiklinę ir šildomas 70 °C, vandenį keičiant kas 20 min. Šis etapas atliekamas 0, 3, 6 ir 9 kartus (žr. 7 lentelę).

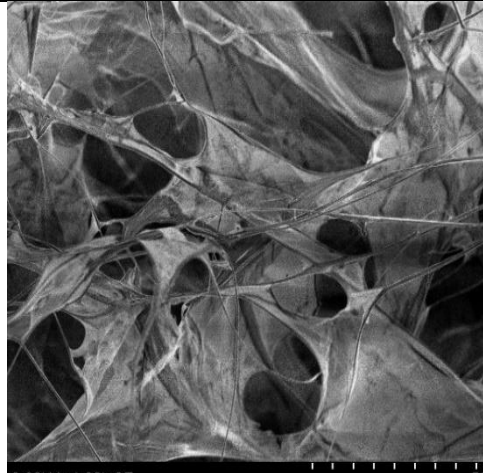

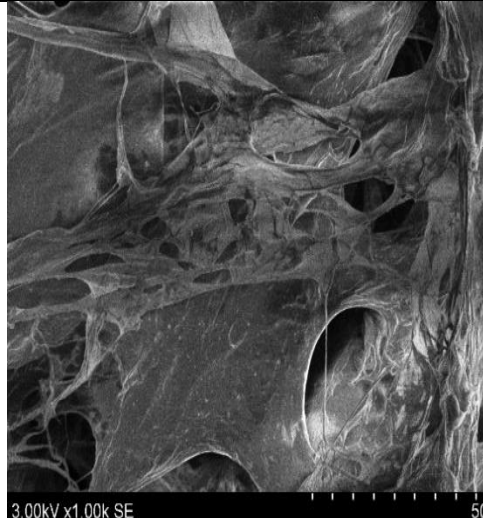

7 lentelė. Mėginiai suformuoti keičiant antro etapo sąlygas

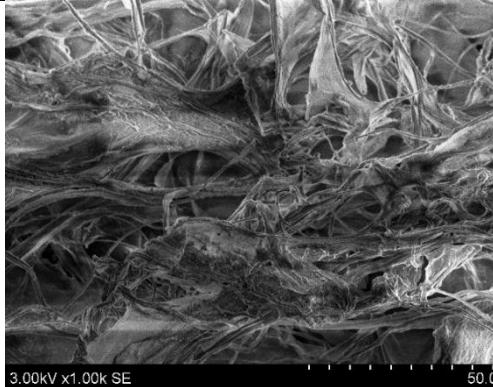

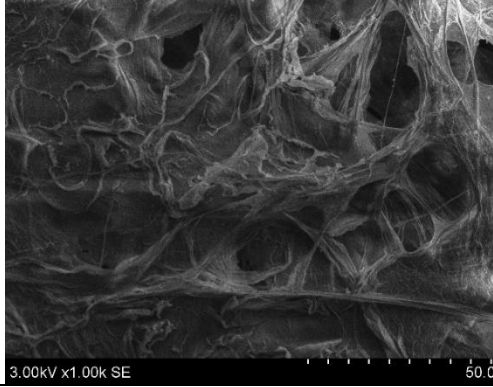

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
M20			Šildymo etapas, vanduo keičiamas – 0 kartų. Susidarė plėvelė (JS1)
M21			Šildymo etapas, vanduo keičiamas – 1 kartą. Susidarė plėvelė (JS1)
M22			Šildymo etapas, vanduo keičiamas – 3 kartus. Susidarė plėvelė (JS1)
M23			Šildymo etapas, vanduo keičiamas – 6 kartus. Susidarė tarpinė struktūra (JS1)

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
M24			Šildymo etapas, vanduo keičiamas – 9 kartus. Susidarė pluoštinis audinys (JS1)

Analizuojant rezultatus 7 lentelėje pastebėta, kad didinant plovimo kartų skaičių celiuliozės struktūra pereina iš plėvelinės į pluoštinę, ir tai vyksta dėl efektyvesnio joninio skysčio pašalinimo iš išverpto celiuliozės pluošto. Todėl geriausios sąlygos antrame JS išplovimo etape yra kartojant šildymą 9 kartus, nes nustatytas pluoštinis audinys.

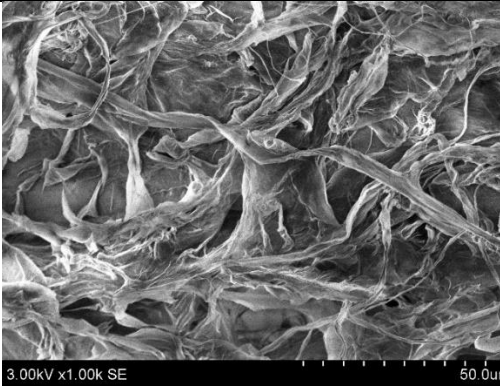

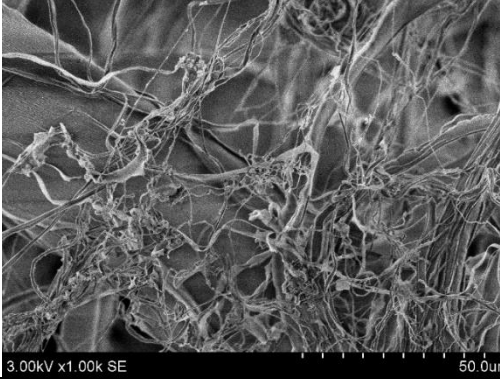

8 lentelė. Mėginiai suformuoti keičiant trečiojo etapo sąlygas

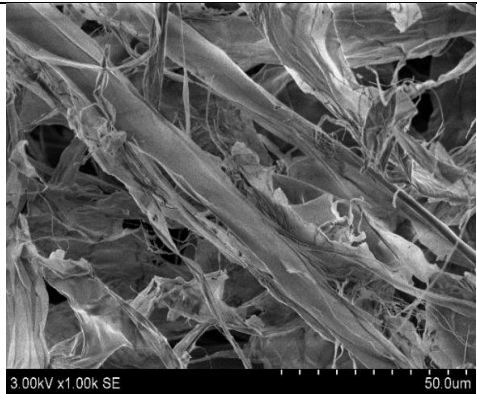

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
M31			Praplovimas 0 % etanolio tirpale. Susiformavo pluoštas (JS1)
M32			Praplovimas 5 % etanolio tirpale. Susiformavo tarpinė struktūra (JS1)

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
M33	 3.00kV x1.00k SE 50.0		Praplovimas 10 % etanolio tirpale. Susiformavo pluoštas (JS1)
M34	 3.00kV x1.00k SE 50.0		Praplovimas 20 % etanolio tirpale. Susiformavo pluoštas (JS1)

8 lentelėje pateikiami rezultatai, kai keičiamos trečiojo etapo sąlygos. Bandymų metu nustatyta, kad gijos yra plonos, tačiau plačios, o geriausios trečiojo etapo sąlygos nustatytos su 10 % etanolio tirpalu.

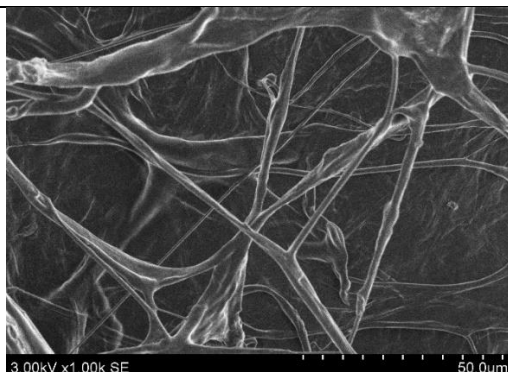

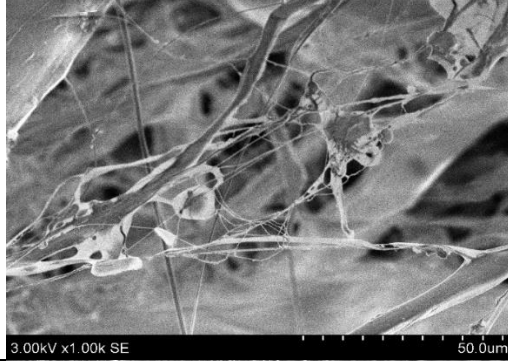

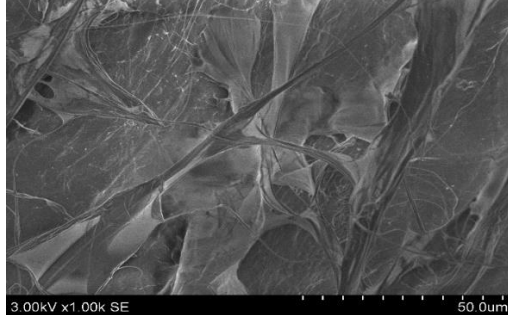

9 lentelė. Mėginiai tikėtinomis geriausiomis tyrimo sąlygomis naudojant skirtingus JS (palyginimui)

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
M41	 3.00kV x1.00k SE 50.0		Susidarė pluoštinė struktūra (JS1)
M42	 3.00kV x1.00k SE 50.0		Susidarė pluoštinė struktūra (JS2)

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
M43			Susidarė pluoštinė struktūra (JS3)

9 lentelėje pateikiami rezultatai mėginių tikėtinomis geriausiomis tyrimo sąlygomis naudojant skirtingus JS. Visais trimis atvejais buvo nustatyta pluoštinė struktūra, o tai įrodo, kad ir su pasirinktu JS 1-butil-3-metilimidazolio acetatu, panaudojant didelius vandens kiekius galima vykdyti celiuliozės atgavimo procesus. Tačiau viso šio tyrimo metu buvo siekiama optimizuoti JS išplovimo parametrus siekiant kuo mažesnio poveikio aplinkai.

10 lentelė. Mėginiai tikėtinomis blogiausiomis tyrimo sąlygomis naudojant skirtingus JS (palyginimui)

Mėginio Nr.	Bandinys padidintas 1000 kartų	Bandinio nuotrauka	Komentaras
M51			Susidarė plėvelinė struktūra (JS1)
M52			Susidarė pluoštinė struktūra (JS2)
M53			Susidarė plėvelinė struktūra (JS3)

Analizuojant 10 lentelėje pateiktus rezultatus galima nustatyti, kad su nedideliu vandens kiekiu JS1 beveik nepasišalina iš mėginio, todėl gaunama plėvelinė struktūra, o plėvelės spalva – geltona. Geltona plėvelės spalva rodo, kad joninis skystis pasišalino labai prastai ir bandinio.

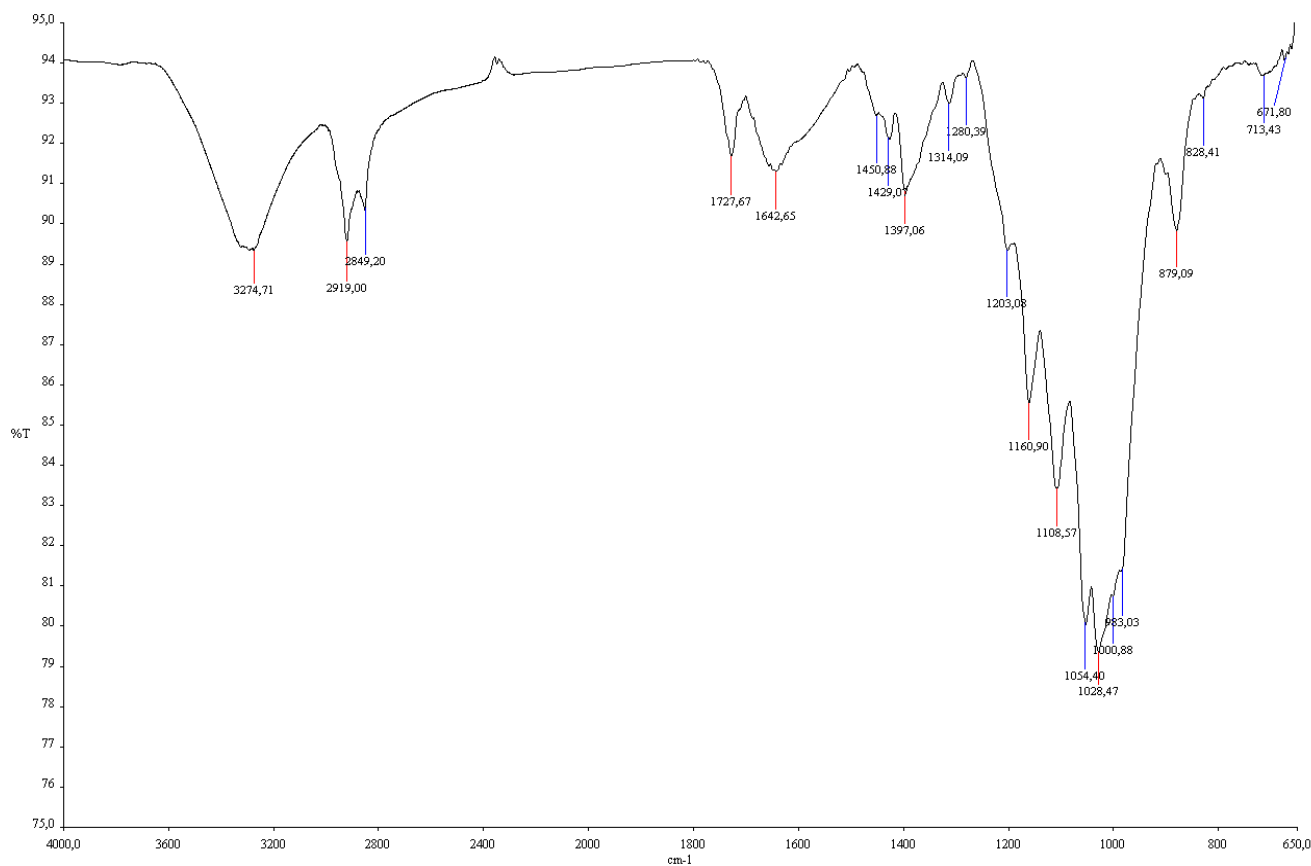
Su M52 mėginyje buvo gauta pluoštinė struktūra, tai reiškia, kad ir su mažesniu vandens kiekiu naudojamu pirminiame praplovime, galima pašalinti joninį skystį tiek, kad susiformuotų pluoštinė struktūra.. M53 mėginyje nustatyta aiški plėvelinė mėginio struktūra, kas parodo, kad naudojant JS3 su nedideliu kiekiu vandens pirminiame praplovimo etape, jo pašalinti nepavyksta, kad susidarytų pluoštinė struktūra.

JS2 ir JS3 yra labai plačiai naudojami celiuliozės atgavimo procese, tačiau jie yra labai brangūs jaciniai skysčiai. Šio tyrimo rezultatai rodo, kad su pigesniu, o taip pat ir aplinkai draugiškesniu JS, šiuo atveju 1-butil-3-metilimidazolio acetatu, gaunama tokia pati pluoštinė struktūra, kaip ir su brangesniais joniniais skysčiais.

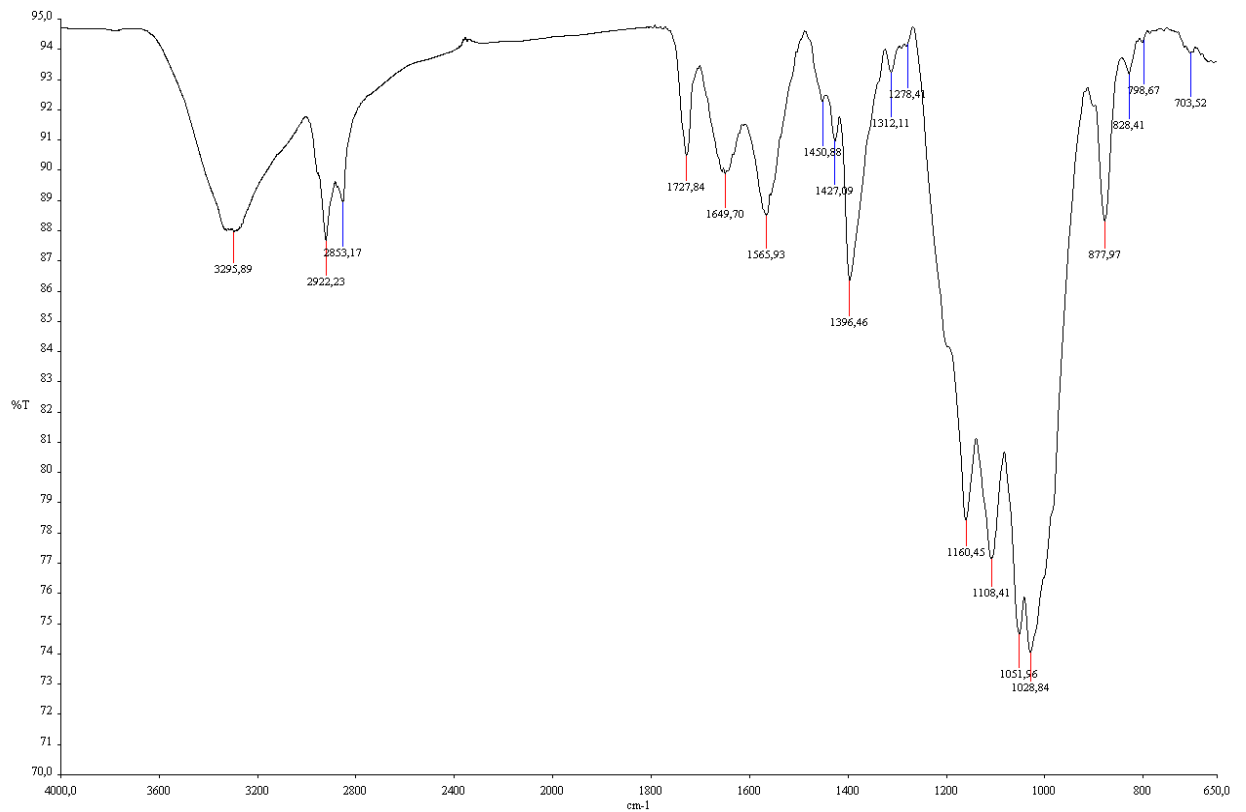
3.2. Funkcinės grupės ir joninio skysčio likučiai

3.2.1. Celiuliozės ir JS pikai FTIR spektre

Kaip jau minėta 2.4.2 skyrelyje, FTIR analizės metodu gali būti nustatomos nežinomos medžiagos ar priedai esantys jose. Siekiant nustatyti ar JS plovimas buvo atliktas tinkamai pasirinktomis bandymų sąlygomis, pirma nustatomi pačiai celiuliozei ir tiriamajam JS būdingi pikai (žr. 18 ir 19 pav.).



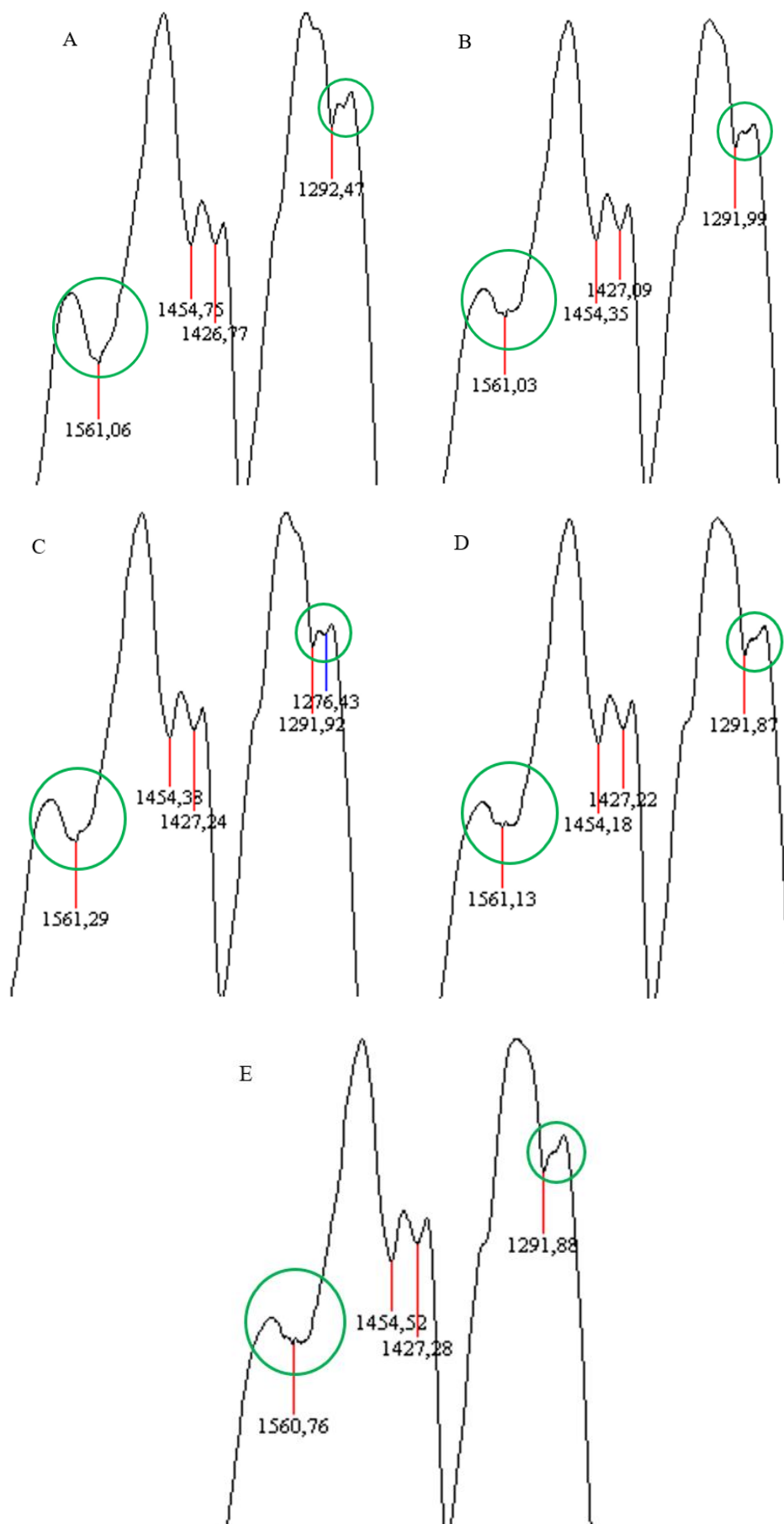
18 pav. Pradinės celiuliozės FTIR spektras



19 pav. Celiuliozės suvilgintos JS1 FTIR spektras

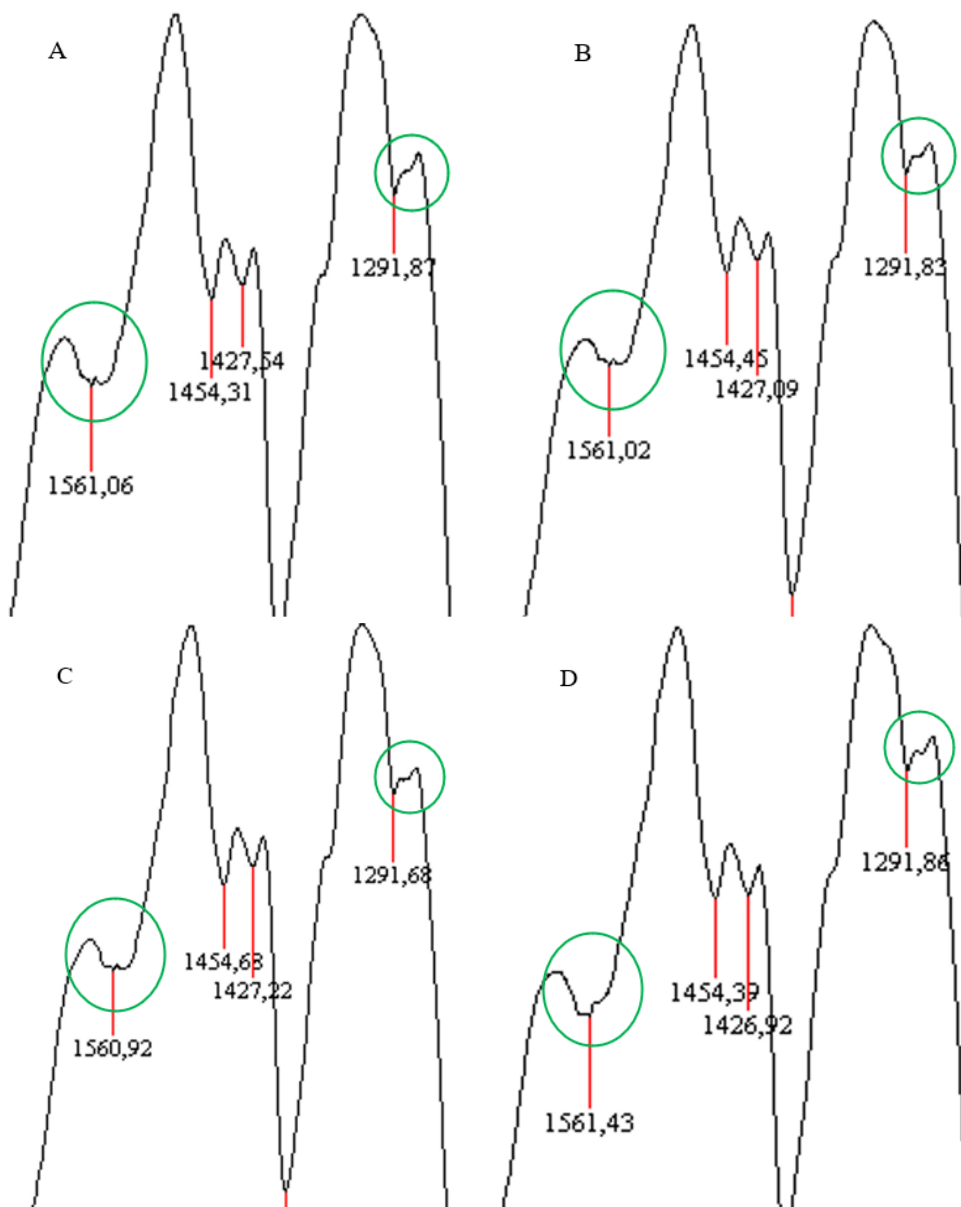
18 paveiksle pateiktas pradinės celiuliozės FTIR spektras. Nustatyta, kad bangų skaičiaus diapazone $3660 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ pastebėtos -OH ir C-H ryšių smailės būdingos celiuliozei. Plati smailė ties 3274 cm^{-1} būdinga hidroksilo grupės polisachariduose. Ši smailė taip pat apima tarpmolekulinius ir molekulinis vandenilio ryšių virpesius celiuliozėje. Juosta ties 2919 cm^{-1} priskiriama CH tempiančiai visų angliavandenilių sudedamųjų dalių vibracijai polisachariduose. Tipiškos celiuliozei priskirtos juostos buvo pastebėtos $1800\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ srityje. Viršūnės, esančios 1727 ir 1642 cm^{-1} , atitinka vandens molekulių, absorbuotų celiuliozėje, vibraciją. Absorbcijos juostos, esančios 1450 , 1396 , 1312 , 1028 cm^{-1} ir 877 cm^{-1} , priklauso -CH₂ ir -CH, -OH ir C-O ryšių tempimo ir lenkimo celiuliozėje vibracijoms. Juosta, esanti maždaug $1420\text{--}1430 \text{ cm}^{-1}$, siejama su celiuliozės kristalinės struktūros kiekiu, o 877 cm^{-1} juosta priskiriama amorfinei celiuliozės sričiai.

19 paveiksle pateikiama celiuliozės suvilgintos JS1 FTIR spektras. Nustatyta, kad bangų skaičiaus diapazone $3330\text{--}3140 \text{ cm}^{-1}$ yra N-H ryšys, kurio neturi celiuliozė, bet jis yra JS1, todėl analizuojant FTIR spektrą (žr. 19 pav.) matomas piko išplatėjimas dėl funkcinių grupių persidengimo. Smailė ties 2922 ir 2853 cm^{-1} apima C-H ryšį, kurį turi ir celiuliozės molekulė, todėl pikas suintensyvėja. Pagrindinė vieta leidžianti aiškiai atskirti celiuliozės ir celiuliozės suvilgintos JS1 FTIR spektrų skirtumas yra ties 1565 cm^{-1} dažniu, kuris atsiranda dėl N-H ryšio, kurį turi 1-butil-3metilimidazolio acetatas.



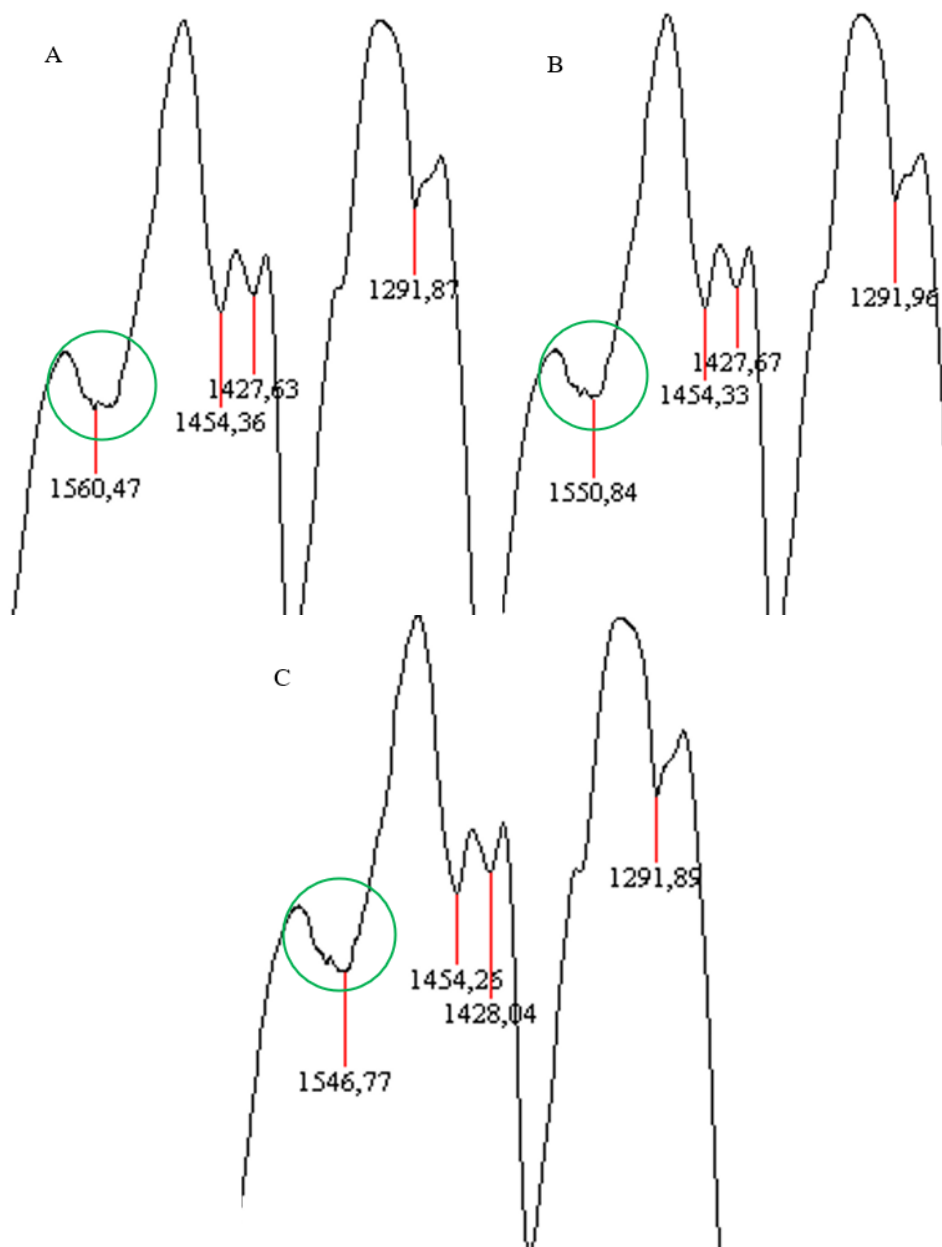
20 pav. Mėginių keičiant antrojo etapo išplovimo sąlygas FTIR spektrai: A – M20-JS1, B – M21-JS1, C – M22-JS1, D – M23-JS1, E – M24-JS1

Turint celiuliozei ir JS būdingus pikus FTIR spektre galima nustatyti kaip skirtingomis eksperimento sąlygomis pavyko JS išplovimas iš celiuliozės pluošto. 20 paveiksle matomi FTIR spektrai mėginių, kuriuose buvo keičiamos antrojo etapo sąlygos, t.y., keičiamas antrinio praplovimo kartų skaičius. Pastebėta, kad didinant praplovimo kartų skaičių, joniniam skysčiui būdingas 1565 cm^{-1} dažnis tampa vis mažiau intensyvus (M20-M24) dėl gerėjančio joninio skysčio išplovimo iš celiuliozės pluošto. Taip pat bangų skaičiaus pakitimai pastebėti ties 1276 cm^{-1} dažniu. Jis taip pat mažėja didinant praplovimo kartų skaičių, taip įrodant, kad didinant praplovimo kiekį joninio skysčio pašalinimas gerėja.



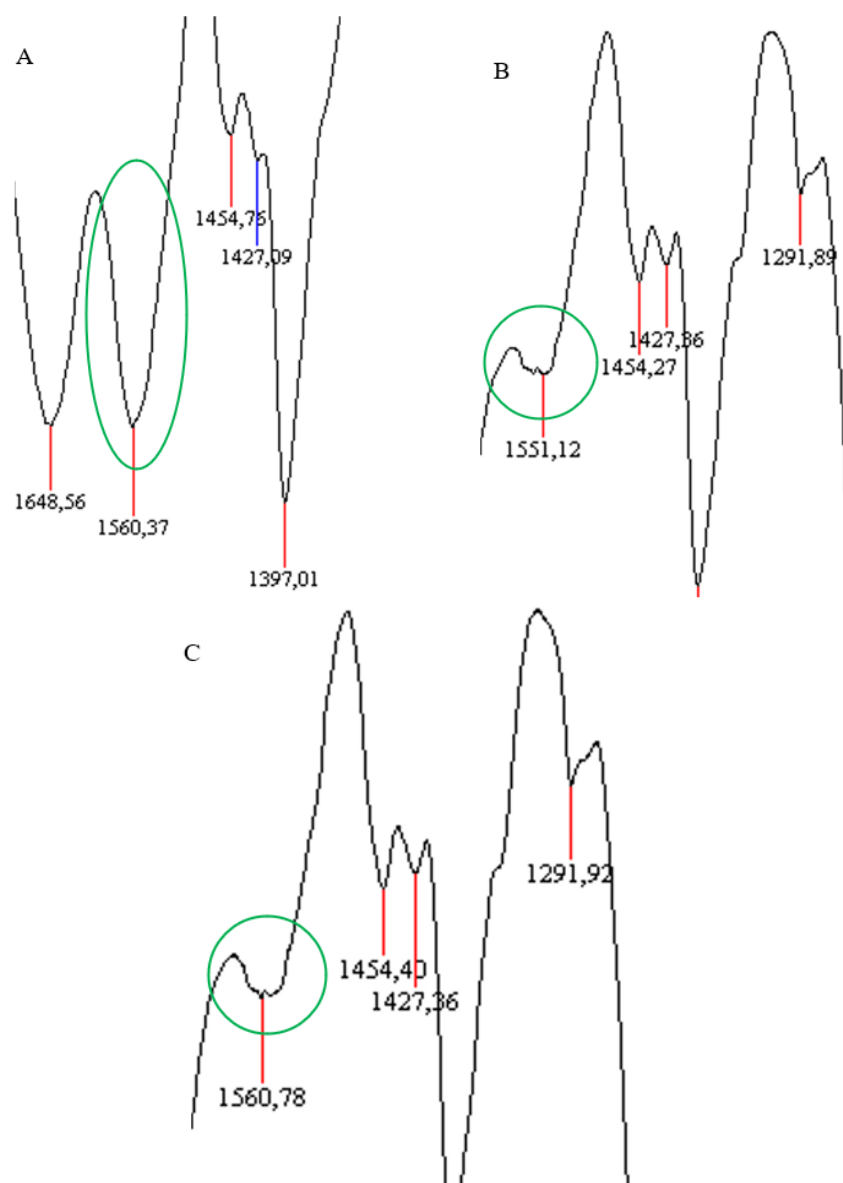
21 pav. Mėginių keičiant trečiojo etapo išplovimo sąlygas FTIR spektrai: A – M31-JS1, B – M32-JS1, C – M33-JS1, D – M34-JS1

21 paveiksle pateikti mėginių, keičiant etanolio tirpalo koncentraciją, FTIR spektrai. Didžiausias pasikeitimas pastebėtas ties 1560 cm^{-1} bangos dažniu, kai joniniame skystyje esantį N-H ryšį vis gausiau išplauna etanolio tirpalas didinant jo koncentraciją. Piko intensyvumo sumažėjimas pastebimas nuo M31 iki M34, proporcingai didinant etanolio tirpalo koncentraciją. Taip pat galima nustatyti ir 1276 cm^{-1} tiesės pasikeitimus. Ji mažėja gerėjant joninio skysčio pašalinimui.



22 pav. Mėginių tikėtinomis geriausiomis tyrimo sąlygomis FTIR spektrai: A – M41-JS1, B – M42-JS2, C – M43-JS3

Analizuojant mėginių, gautų su skirtingais joniniais skysčiais tikėtinomis geriausiomis tyrimo sąlygomis, FTIR spektrus (žr. 22 pav.) galima pastebėti, kad intensyviausias N-H ryšio pikas išliko M43-JS3 mėginyje. Tiriama joninio skysčio bandinys parodė gerus rezultatus, nes po geriausio tikėtino praplovimo, joninio skysčio pastebimai sumažėjo. Geriausi rezultatai užfiksuoti M42-JS2 mėginyje, nes 1550 cm^{-1} dažnio pikas mažesnio intensyvumo už kitus (M41-JS1, M43-JS3). Gauti rezultatai patvirtina, kad ir su daug pigesniu joniniu skysčiu, kuris yra draugiškesnis aplinkai, galima gauti tokius pat arba panašius rezultatus kaip ir naudojant daug brangesnius joninius skysčius.



23 pav. Mėginių tikėtinomis blogiausiomis tyrimo sąlygomis FTIR spektrai: A – M51-JS1, B – M52-JS2, C – M53-JS3

23 paveiksle pateikiama mėginių tikėtinomis blogiausiomis tyrimo sąlygomis FTIR spektrai. Nustatyta, kad blogiausiomis tyrimo sąlygomis joninis skystis visiškai nepašalinamas iš M51-JS1 mėginio, tai matoma ir jo FTIR spektre, piko ties 1560 cm^{-1} yra labai intensyvus, lyginant su kitų mėginių FTIR spektrais. M52 ir M53 joninio skysčio pašalinimas atrodo labai panašus, piko intensyvumas sumažėjo, tačiau matoma, kad JS dar yra.

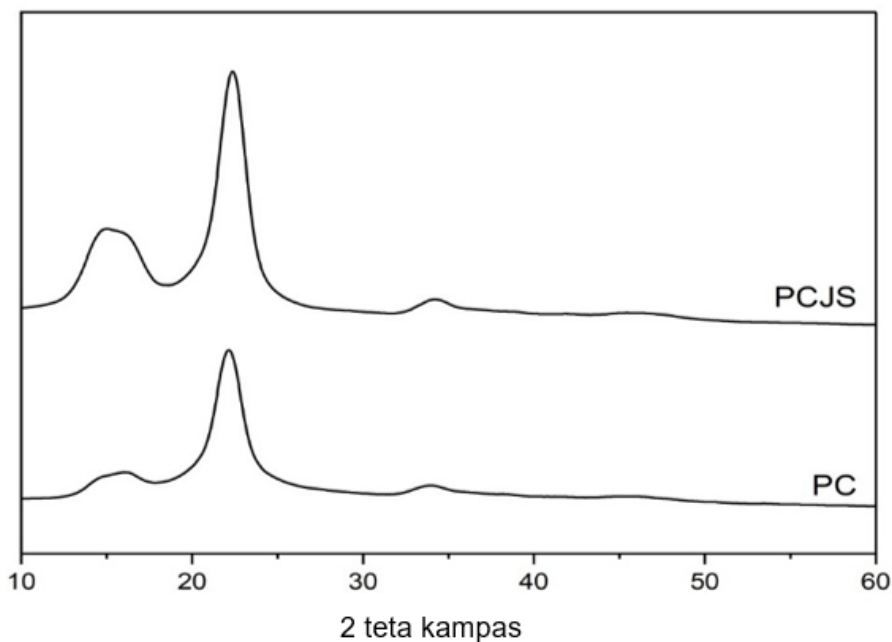
Remiantis rezultatais, galima daryti išvadą, kad 1-butil-3-metilimidazolio acetato joniniam skysčiui reikia naudoti daug daugiau vandens norint efektyviai pašalinti JS likučius, o tokiomis pačiomis sąlygomis naudojant JS2 ir JS3 galimu sunaudoti daug mažiau vandens.

3.3. Celiuliozės pluošto kristališkumas

Siekiant nustatyti celiuliozės pluošto kristališkumą, visų pirma nustatoma celiuliozės ir JS pikai XRD spektre (žr. 24 pav.).

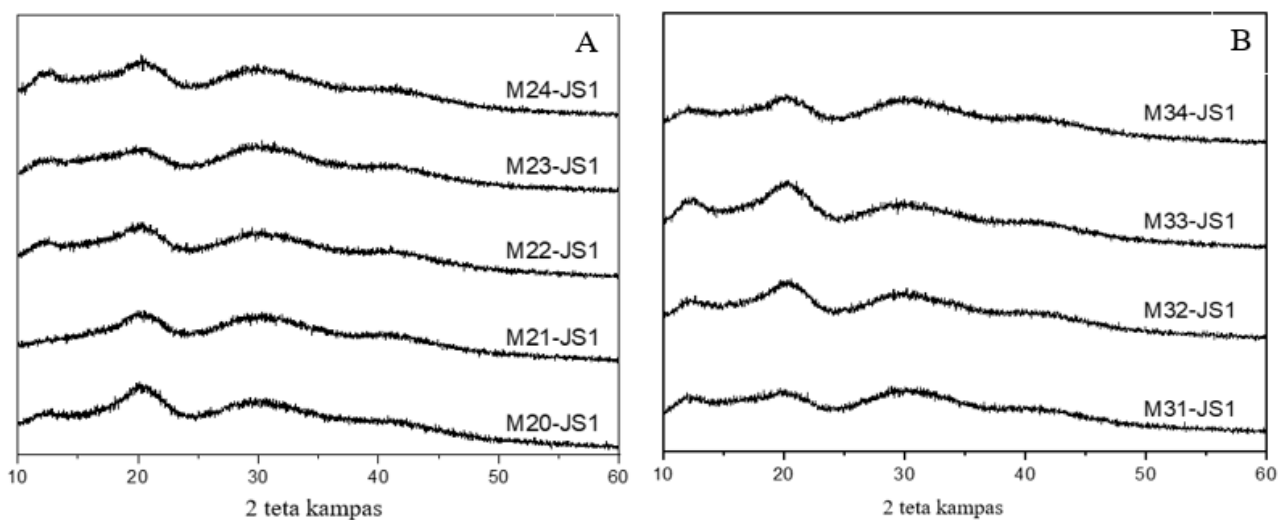
Pradiniai celiuliozei būdingi pikai yra $2\theta = 15.03^\circ$, 16.14° ir 22.45° . Kaip matome PCJS mėginyje 16.14° ir 15.03° pikai yra intensyvesni, o tai parodo joninio skysčio įtaką. Mėginiuose kuriuose šie pikai

bus padidėję yra didesnis kiekis likusio joninio skysčio, tai sąlygoja pluošto gijų sukibimą į plėvelinę struktūrą. Kuo jis mažesnis tuo efektyviau joninis skystis yra pašalinamas ir tuo geriau formuojasi pluoštinė struktūra.



24 pav. Pradinės celiuliozės (PC) ir celiuliozės suvilgytos JS1 (PCJS) XRD grafikas

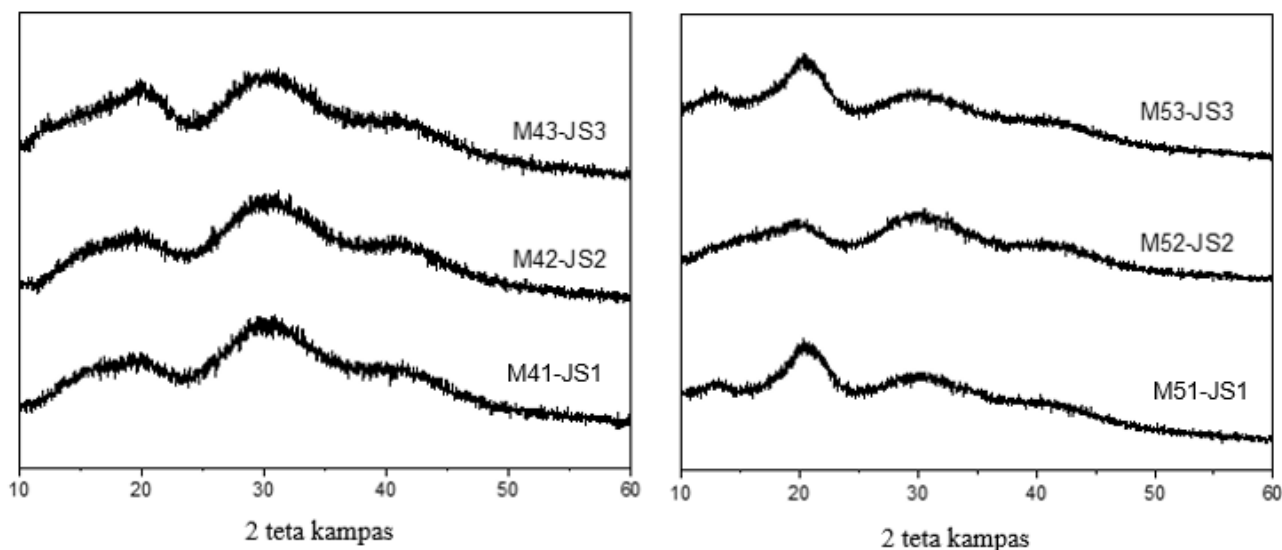
25 paveiksle A matoma kaip keičiant pakartotinio praplovimo kartus mažėja joninio skysčio kiekis celiuliozės pluošte. Kuo daugiau kartų buvo atliekamas pakartotinis praplovimas tuo daugiau joninio skysčio buvo išplautas. Celiuliozei būdingi pikai nėra padidėję, joninis skystis išplautas gerai, todėl geriau formavosi ir pluoštinė struktūra.



25 pav. Mėginių suformuotų keičiant tyrimo sąlygas XRD grafikai: A – keičiant praplovimo kartų kiekį, B – keičiant etanolio procentinę koncentraciją

25 paveiksle B parodoma kaip keičiasi joninio skysčio kiekis keičiant trečiajam praplovimo etape etanolio procentinę koncentraciją. Iš grafiko galima pasakyti, kad kuo etanolio procentinė koncentracija didesnė, tuo joninis skystis buvo išplautas geriau, nes celiuliozės pikai yra mažiau

suintensyvėję M34 mėginyje, kuriame naudojama 20 % etanolio koncentracija. Tai reiškia, kad JS buvo pašalintas efektyviai ir formavosi pluoštinė struktūra. Tai patvirtina ir 8 lentelėje pateiktos SEM analizės ir gautų mėginių nuotraukos.



26 pav. Mėginių suformuotų tikėtinomis geriausiomis (kairėje) ir blogiausiomis (dešinėje) sąlygomis XRD grafikai

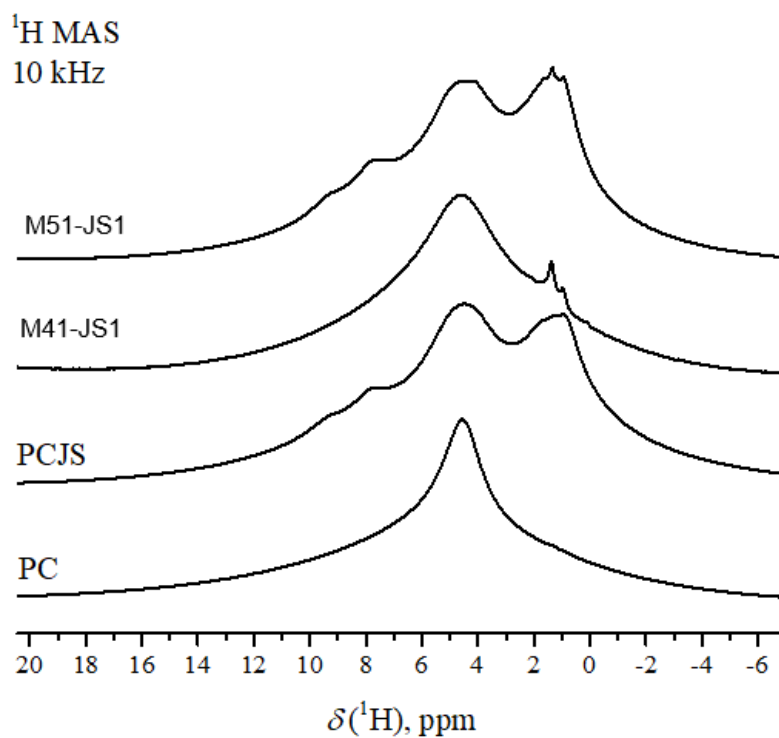
26 paveiksle pateiktame kairėje pusėje matoma celiuliozės pluoštų suformuotų geriausiomis tikėtinomis tyrimo sąlygomis XRD kreivės. Nustatyta, kad geriausiai joninis skystis buvo pašalintas M41 mėginyje kuriame naudotas JS1, jame celiuliozės pikai yra mažiausiai suintensyvėję, formavosi pluoštinis audinys. 25 paveikslo dešinėje pusėje pateikti XRD grafikai mėginių, kurie suformuoti tikėtinomis blogiausiomis tyrimo sąlygomis. Blogiausiai joninis skystis buvo išplautas M53 ir M51 mėginiuose, atitinkamai naudojant JS3 ir JS1, nes celiuliozės pikas labai suintensyvėjęs, o gautas bandinys plėvelinės struktūros.

Taip pat verta paminėti, kad išverpta celiuliozė yra labiau amorfiška, todėl jos pikas tampa mažesnis lyginant su pradine celiulioze. Kuo pikas lieka didesnis po verpimo proceso, tuo celiuliozės pluoštas yra kristališkesnis ir tuo pačiu tvirtesnis.

XRD grafikai dar kartą patvirtino gautus rezultatus SEM ir FTIR analizėje. Visais atvejais buvo patvirtina, kad didesnis naudojamas vandens tūris pirminiam praplovimui, daugiau pakartotinių praplovimo kartų arba didesnė etanolio procentinė koncentracija efektyviau pašalina joninio skysčio likučius iš celiuliozės pluošto. Taip pat XRD grafikai parodė, kad po elektroverpimo proceso gauti celiuliozės pluoštai yra tvirti, nes celiuliozės pikai vizualiai sumažėjo ne daug.

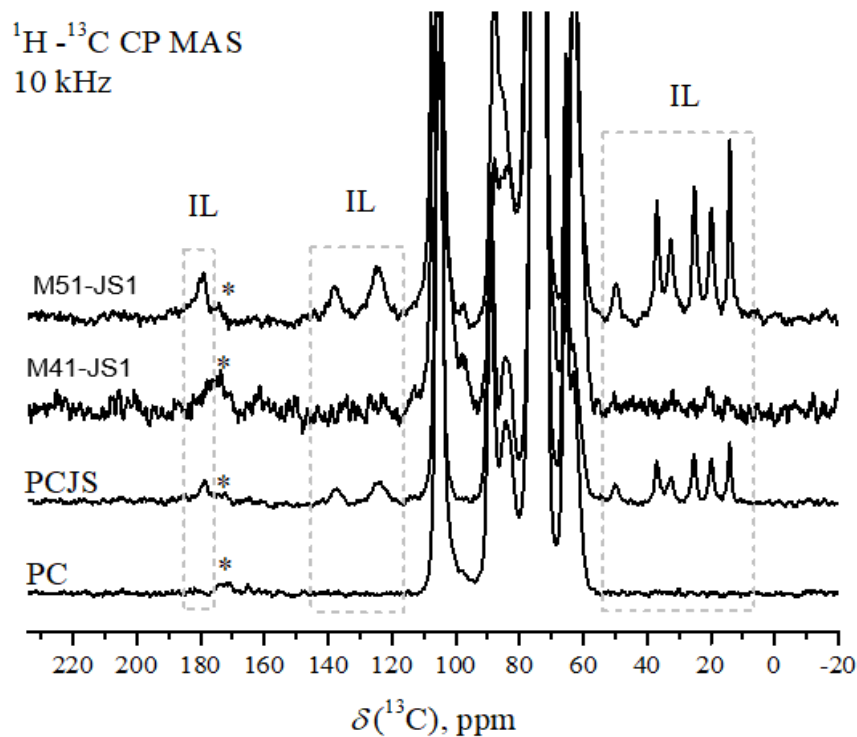
3.3.1. Kietafazis MBR

Kietafazio MBR analizė leidžia tinkamai įvertinti kokiomis sąlygomis joninis skystis yra tinkamai pašalinamas ir susiformuoja celiuliozės pluoštinė struktūra.



27 pav. ¹H - ¹³C CP MBR spektrai, gauti tirtiems mėginiams

Kietafaziu MBR buvo analizuojami 4 bandiniai, PC, PCSJ, M41 ir M51 (žr. 27 pav.). Paveiksle pavaizduoti pagrindiniai celiuliozės pikai, kurie yra kaip atskaitos taškas siekiant nustatyti kaip pavyko joninio skysčio išplovimas. PC MBR spektrą lyginant su likusiais trimis spektrais matoma, kad nuo pradinės nustatytos celiuliozės kituose mėginiuose pikai suintensyvėjo, o tai rodo joninio skysčio buvimą mėginyje. Tačiau būtent joninio skysčio pikus identifikuojame 28 paveiksle.

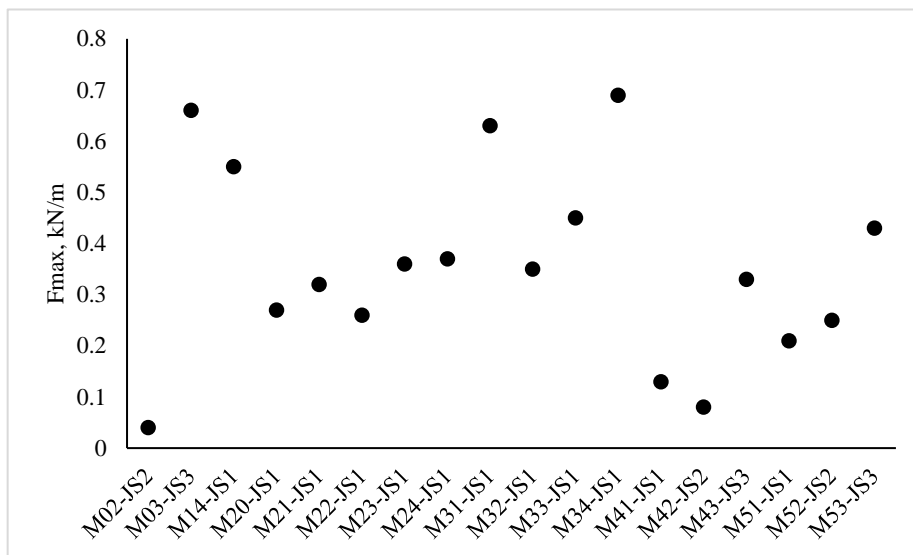


28 pav. ¹H - ¹³C CP MBR spektrai, gauti tirtiems mėginiams. Punktyru apvesti nustatyti JS pikai

PCJS MBR spektrą lyginant su PC MBR spektru (žr. 28 pav.) matomi papildomi pikai kurie yra būdingi joniniam skysčiui. Šių pikų buvimas stebimas ir M51-JS1 mėginyje, iš kurio joninis skystis pašalinamas blogiausiai, atitinkamai M41-JS1 mėginyje, kuris yra paruoštas tikėtinomis geriausiomis joninio skysčio pašalinimo sąlygomis šių pikų neaptinkama. 28 paveiksle pateiktos histogramos parodo, kad artimiausia pirminei celiuliozei buvo M41-JS1 mėginys.

3.3.2. Mechaninės pluošto savybės tempiant

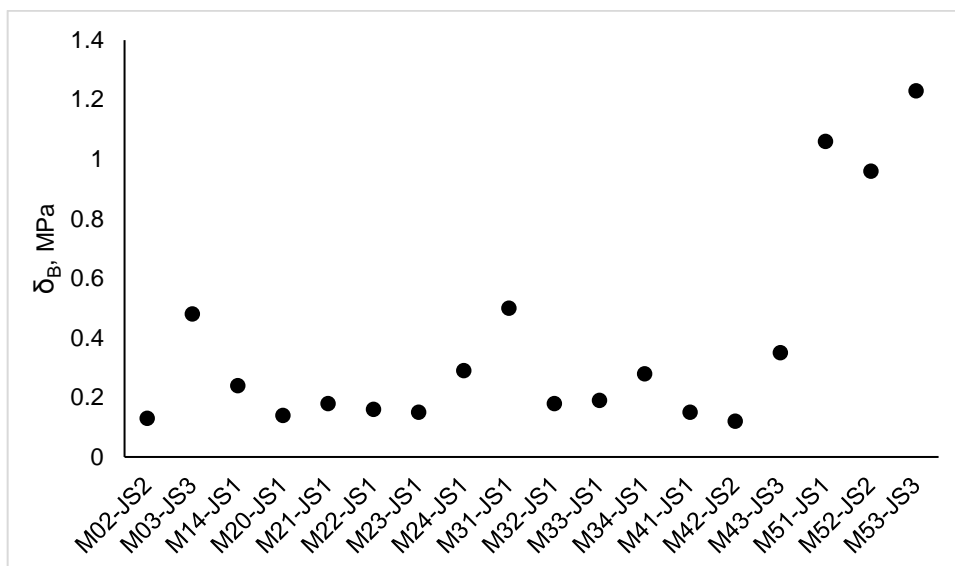
Siekiant nustatyti, kokią įtaką joninio skysčio kokybiškas išplovimas turi regeneruotos celiuliozės pluošto mechaninėms savybėms, buvo atliktas tempimo bandymas su gautais mėginiais.



29 pav. Mėginiams nustatytos maksimalios tempimo jėgos duomenys

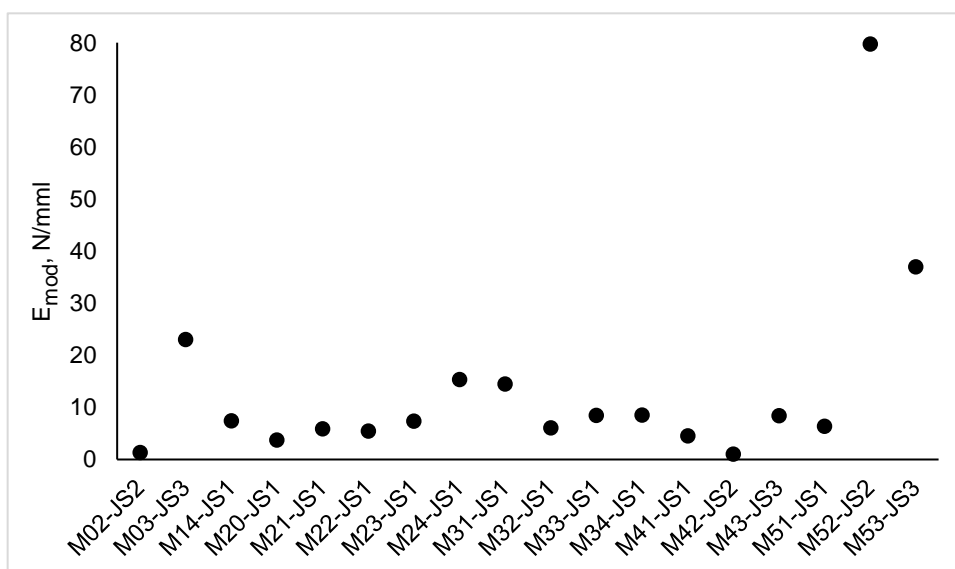
29 paveiksle pateikiama skirtingų bandinių maksimalios tempimo jėgų vertės. Keičiant 1 etapo sąlygas, didinant naudojamo vandens tūrį pirminiam praplovimui, pastebėta, kad celiuliozės pluošto tempimo jėga užfiksuota didelė (M14-JS1), o tai rodo geras bandinio mechanines savybes. Palyginus M20-M24 mėginius nustatytas vidutinis stiprumas tarp kintamųjų ($R^2 = 0,6$), didėjant vieno atsitiktinio dydžio reikšmėms, kito reikšmės tiesiškai didėja, o tai parodo, kad didinant praplovimo kartų skaičių gerėja joninio skysčio pašalinimas iš medžiagos, kartu pastebint ir geresnes mechanines savybes.

Keičiant procentinę koncentraciją etanolio tirpalo, kuris naudojamas trečiame praplovimo etape, pastebimas geresnis joninio skysčio pašalinimas iš regeneruotos celiuliozės pluošto didinant etanolio tirpalo koncentraciją, o kartu pagerinamos ir celiuliozės pluošto mechaninės savybės. Lyginant M20 ir M34 pastebima, kad gerėjant joninio skysčio pašalinimui, atitinkamai pagerėja ir medžiagos mechaninės savybės, šiuo atveju – maksimali tempimo jėga.



30 pav. Mėginiams nustatyto tempimo jėgos stiprio duomenys

30 paveiksle pateikiami tempimo jėgos stiprio duomenys gautiems celiuliozės pluoštams. Tempimo jėgos stipris yra proporcingas tempimo jėgai trūkimo momentu įvertinant mėginio skerspjūvį. Kuo šis rodiklis didesnis tuo medžiaga mechaniškai stipresnė. Analizuojant rezultatus pateiktus 30 paveiksle pastebėta, kad didinant pirminiam išplovimui reikalingo vandens kiekį, didinant praplovimo kartojimo skaičių ar didinant etanolio tirpalo koncentraciją mėginio tempimo jėgos stipris atitinkamai didėja, tai leidžia nustatyti, kad medžiagos atitinkamai mechaniškai stiprėja geriau išplaunant joninį skystį. Taip pat atkreipiamas dėmesys į tikėtiniomis blogiausiomis sąlygomis išverptus mėginius, nes jų tempimo jėgos stipris fiksuojamas didžiausias, tačiau tai paaiškinama jų susiformavusia plėveline struktūra po išplovimo proceso. Plėvelinė struktūra yra mechaniškai tvirtesnė lyginant su pluoštine struktūra.



31 pav. Mėginiams nustatyto elastingumo modulio duomenys

Elastingumo modulis arba kitaip žinomas kaip Jungo modulis yra kietos medžiagos tamprumo rodiklis. Jis parodo kietos medžiagos elastingumą. 31 paveiksle pastebimas medžiagų elastingumo didėjimas gerėjant joninio skysčio išplovimui. Didinant pirminiam praplovimui naudojamo vandens kiekį (M20-M24) pastebimas proporcingas medžiagų tamprumo pagerėjimas.

Išvados

1. Baigiamajame magistro studijų projekte buvo atlikta joninio skysčio iš celiuliozės pluošto išplovimo tyrimo literatūros analizė, pagal sudarytą metodiką suformuotas perdirbamos celiuliozės pluoštas, atliktas pasirinktų eksperimento sąlygų tyrimas ir nustatytų rezultatų analizė. Naudojant šlapiojo elektroverpimo metodą buvo suformuoti celiuliozės pluošto bandiniai, kurių $C = 2 \%$, šildoma $90 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, nepratekančios vonelės sąlygomis.
2. Atlikus suplanuotą išplovimo tyrimą suformuoti 26 bandiniai, nustatytos ir plėvelinės, ir pluoštinės celiuliozės struktūros keičiant išplovimo tyrimo sąlygas. Išverptų gijų skersmuo nustatytas intervale nuo 0,099 iki 1,034. Nustatyta, kad didinant vandens išplovimo tūrį gerėja joninio skysčio išsiplovimas iš celiuliozės pluošto ir dažniau gaunama pluoštinė celiuliozės struktūra.
3. Ištyrus celiuliozės pluošto savybes buvo nustatyta, kad susiformuoja antrojo tipo, mažiau kristalinės celiuliozės pluoštas dėl joninio skysčio likučių. Kuo daugiau pašalinama joninio skysčio, tuo celiuliozės pluoštas išlieka kristališkesnis. FTIR analizės metodu nustatyti pagrindiniai pikai būdingi 1-butil-3-metilimidazolio acetatui (1565 ir 1276 cm^{-1}). Juos identifikavus nustatytas jų mažėjimas gerinant joninio skysčio išplovimo sąlygas. Tirtos mechaninės mėginių savybės parodė, kad didinant pirminiam išplovimui reikalingo vandens kiekį, didinant praplovimo kartojimo skaičių ar didinant etanolio tirpalo koncentraciją mėginio tempimo jėgos stipris, maksimali tempimo jėga ir elastingumo modulis atitinkamai didėja. tai leidžia nustatyti, kad medžiagos atitinkamai mechaniškai stiprėja geriau išplaunant joninį skystį. Nustatyta, kad suformuotas celiuliozės pluoštas yra tinkamas naudoti kompozitų gamyboje.
4. Nustatyta, kad didesnis naudojamas vandens tūris praplovimui gerina celiuliozės pluošto koaguliaciją, bei celiuliozės pluošto formavimąsi. Taip pat kartojant praplovimą daugiau kartų arba didinant etanolio tirpalo koncentraciją, nustatytas geresnis joninio skysčio pašalinimas. Daroma išvada, kad pasirinktas joninis skystis – 1-butil-3-metilimidazolio acetatas gali būti puiki alternatyva daug brangesniems ir aplinkai mažiau draugiškiems joniniams skystiams pakeisti.

Literatūros sąrašas

1. Nishar Hameed Qipeng Guo . *Blend films of natural wool and cellulose prepared from an ionic liquid*. Cellulose (2010) 17:803–813. DOI 10.1007/s10570-010-9411-0
2. Wangcheng Liu, Shuyan Liu, Tian Liu, Tuan Liu, Jinwen Zhang, Hang Liu. *Eco-friendly post-consumer cotton waste recycling for regenerated cellulose fibers*, 2019, p141-148. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712002172>
3. Thi Thi Nge, Junji Sugiyama. *Surface functional group dependent apatite formation on bacterial cellulose microfibrils network in a simulated body fluid*. 2007, volume 124-34. DOI 10.1002/jbm.a.31020.
4. Zheng Ming Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna. *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Volume 63, issue 15, November 2003, pages 2223-2253. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353803001787>
5. Klemm, Dieter; Heublein, Brigitte; Fink, Hans-Peter; Bohn, Andreas (2005). "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material". *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (22): 3358–93. DOI:10.1002/anie.200460587
6. Cellulose. (2008). In *Encyclopædia Britannica*. Retrieved January 11, 2008, from Encyclopædia Britannica Online.
7. A level Biology. *Cellulose*. 2019. Prieiga per internetą: <https://alevelbiology.co.uk/notes/cellulose/>
8. Švietimo ir mokslo ministerija. Tekstilinės medžiagos, jų savybės ir panaudojimas. Pluoštų rūšys ir jų klasifikacija. Prieiga per internetą: https://smp2014te.ugdome.lt/index.php/site/mo/mo_id/312
9. Parthasarathi Kulkarni, Mudit Dixit. (2011). Sources of cellulose and their applications – A review. *International journal of drug formulation and research*. Volume 2, issue 6. ISSN 2229-5054. Prieiga per internetą: www.ordonearresearchlibrary.org
10. Bidhendi, Amir J; Geitmann, Anja (January 2016). "Relating the mechanical properties of the primary plant cell wall". *Journal of Experimental Botany*. **67** (2): 449–461. DOI:10.1093/jxb/erv535
11. De France, Kevin J.; Hoare, Todd; Cranston, Emily D. (26 April 2017). "Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose". *Chemistry of Materials*. **29** (11): 4609–4631. DOI:10.1021/acs.chemmater.7b00531
12. Dhingra, D; Michael, M; Rajput, H; Patil, R. T. (2011). "Dietary fibre in foods: A review". *Journal of Food Science and Technology*. **49**(3): 255–266. DOI:10.1007/s13197-011-0365-5
13. New Atlas. *Zeoform: The eco-friendly building material of the future?*. Environmental. 2013-08-30. Prieiga per internetą: <https://newatlas.com/zeoform-cellulose-water/28796/>

14. Thoorens, G; Krier, F; Leclercq, B; Carlin, B; Evrard, B (2014). "*Microcrystalline cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment--a review*". *International Journal of Pharmaceutics*. **473** (1–2): 64–72. DOI:[10.1016/j.ijpharm.2014.06.055](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.06.055)
15. Julie M. Rieland, Brian J. (2020). Love. „*Ionic liquids: A milestone on the pathway to greener recycling of cellulose from biomass*.“ *Resources, Conservation and Recycling*. Volume 155. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104678>.
16. Jaroslav Stavik, Hailong Li, Jianguo Li. (2018). *Regenerated Cellulose by the Lyocell Process, a brief review of the process and properties*. *Bio resources*. Vol 13, no 2. Prieiga per internetą: https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_13_2_Zhang_Review_Regenerated_Cellulose_Lyocell_Process
17. Wangcheng Liu, Tuan Liu, Hang Liu, Shuyan Liu. (2019). *Eco-friendly post-consumer cotton waste recycling for regenerated cellulose fibers*. *Carbohydrate polymers*. Volume 206, pages 141-148. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.046>
18. Subramanian Senthilkannan Muthu. (2014). *Assessing the environmental impact of textiles and the clothing supply chain*. Woodhead Publishing limited. Pages 1-31. ISBN 978-1-78242-104-7.
19. Tatiana Budtova, Patrick Navard (2016). *Cellulose in NaOH – water based solvents: a review*. *CrossMark*. Volume 23, No. 5. DOI [10.1007/s10570-015-0779-8](https://doi.org/10.1007/s10570-015-0779-8).
20. Chandrabhan Vermaa, Ankush Mishrab , Swati Chauhanb , Pratibha Vermab , Vandana Srivastavab , M.A. Quraishic , Eno E. Ebensoa. *Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review*. Volume 13, September 2019, 100162
21. P. Anastas, N. Eghbali. *Green chemistry: principles and practice*. *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010), pp. 301-312
22. H. Weingärtner. *Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008), pp. 654-670
23. M. Goetz, R. Reimert, S. Bajohr, H. Schnetzer, J. Wimberg, T.J. Schubert. *Long-thermal stability of selected ionic liquids in nitrogen and hydrogen atmosphere*. *Thermochim. Acta*, 600 (2015), pp. 82-88
24. A. Pinkert, K.N. Marsh, S. Pang, M.P. Staiger. *Ionic liquids and their interaction with cellulose*. *Chem. Rev.*, 109 (2009), pp. 6712-6728
25. Swatloski, R.P.; Spear, S.K.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D. *Dissolution Cellulose with Ionic Liquids*. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 4974–4975.
26. Gericke, M.; Fardim, P.; Heinze, T. *Ionic liquids—Promising but challenging solvents for homogeneous derivatization of cellulose*. *Molecules* 2012, *17*, 7458–7502.

27. Mehmet Isik 1, Haritz Sardon 1 and David Mecerreyes. *Review. Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials Int. J. Mol. Sci.* 2014, 15, 11922-11940. [DOI:10.3390/ijms150711922](https://doi.org/10.3390/ijms150711922)
28. Sigmaaldrich. *1-butyl-3-methylimidazolium acetate*. Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/30367?lang=en®ion=LT>
29. K. G. Bogolitsyn, T. E. Skrebets, and T. A. Makhova. 2008. Physicochemical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. Arkhangel'sk State Technical University, Rusija. ISSN 1070-3632, Russian Journal of General Chemistry, 2009, Vol. 79, No. 1, pp. 125–128. Pleiades Publishing, Ltd., 2009.
30. Sigmaaldrich. *1-decyl-3-methylimidazolium chloride*. Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/690597?lang=en®ion=LT>
31. Sigmaaldrich. *1-ethyl-3-methylimidazolium acetate*. Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/51053?lang=en®ion=LT>
32. Hongyan Liu, Zhi-Min Li, Yan-Ju Yao, Frank Ko. *Analytical modelling of dry-jet wet spinning*. January 2017. Thermal Science 21(00):72-72. [DOI:10.2298/TSCI160110072L](https://doi.org/10.2298/TSCI160110072L)
33. Hauru, L. K. ir kt., *Dry jet-wet spinning of strong cellulose filaments from ionic liquid solution, Cellulose*, 21 (2014), 6, p. 4471-4481
34. Yang, W. ir kt., *Ultra-thin poly (M-phenylene isophthalamide) fibers from an ionic liquid solution using dry reactive wet electric spinning, Journal of Macromolecular Science*, 45 (2006), 4, p. 573 -579
35. Bajaj, P. ir kt., *Structural development during dry-reactive spinning of acrylonitrile / vinyl acids and acrylonitrile / methyl acrylate copolymers, Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002), 3, p. 773-787
36. CSIR – National Aerospace Laboratories. *Dry jet wet fiber spinning technique*. Bangalore, India. 2014.
37. Peng Chen Hun-Sik Kim Soon-Min Kwon Young Soo Yun Hyoung – Joon Jin. *Regenerated bacterial cellulose / multiwalled carbon nanotubes prepared by wet spinning*. Volume 9, 2nd Edition, Annex, 2009 March, P. E96-e99
38. Shanshan Xu, Jun Zhang, Aihua He, Junxing Li, Hao Zhang, Charles C. Han. *Electrospinning of native cellulose from nonvolatile solvent system. Polymer* 49 (2008) 2911–2917
39. Wan Farahhanim, Wan Farhilah and Rizafizah Otgaman. *Electrospun Cellulose Fibres and Applications. (Serabut dan Aplikasi Selulosa Elektropusing)*. 48(7)(2019): 1459–1472. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2019-4807-15>
40. Shi-Li Quan, Soon-Gon Kang, In-Joo Chin. *Characterization of cellulose fibers electrospun using ionic liquid. Cellulose* (2010) 17:223–230. [DOI 10.1007/s10570-009-9386-x](https://doi.org/10.1007/s10570-009-9386-x).

41. Yongjun Ahn, Sang Hyun Lee, H Joo Kim, Yung-Hun Yang (2012). *Electrospinning of lignocellulosic biomass using ionic liquid*. *Carbohydrate Polymers*. Volume 88, issue 1, pages 395-398. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.12.016>
42. Susan Swapp. Geochemical Instrumentation and Analysis. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. 2017, May 26. Prieiga per internetą: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
43. Jennifer Mathias. Innovation solution for materials analysis. *FTIR spectroscopy Blog Posts*. *How does FTIR works?* February 1, 2015. Prieiga per internetą: <https://www.innovatechlabs.com/newsroom/672/stuff-works-ftir-analysis/>
44. Barbara L. Dutrow. Geochemical instrumentation and analysis. *X-ray powder diffraction (XRD)*. February 14, 2020. Prieiga per internetą: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
45. Free Textbook for College – Level mineralogy Courses. *Mineralogy. 12 X-ray Diffraction and Mineral analysis*. Prieiga per internetą: <https://opengeology.org/Mineralogy/12-x-ray-diffraction-and-mineral-analysis/>
46. Märker Katharina, Pingret Morgane, Mouesca Jean-Marie, Gasparutto Didier, Hediger Sabine, De Paëpe Gaël (2015-11-04). "A New Tool for NMR Crystallography: Complete ¹³C/¹⁵N Assignment of Organic Molecules at Natural Isotopic Abundance Using DNP-Enhanced Solid-State NMR". *Journal of the American Chemical Society*. 137 (43): 13796–13799. DOI:10.1021/jacs.5b09964
47. Cory, D. G.; Ritchey, W. M., Suppression of signals from the probe in bloch decay spectra. *J. Magn. Reson.* **1988**, 80, (1), 128-132
48. [Hayashi, S.; Hayamizu, K., Chemical-shift standards in high-resolution solid-state NMR (1) C-13, si-29 and H-1 nuclei. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, (2), 685-687
49. Hudson, Steven (10 October 2014). "A Microliter Capillary Rheometer for the Characterization of Protein Solutions". *Journal of Pharmaceutical Sciences*. **104** (2): 678–685.