

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Selluloosajohdannaiset 3D-tulostuksessa

Kandidaatintutkielma

09.08.2024

Nella Saviniemi



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Tiivistelmä

Tässä kandidaatintutkielmassa tutustutaan selluloosajohdannaisiin ja niiden ominaisuuksiin, valmistamiseen ja karakterisointiin. Perehdytään selluloosajohdannaisten fysikaalisiin- sekä kemiallisiin ominaisuuksiin. Tutkielmassa tutustutaan erilaisiin 3D-tulostustekniikoihin, ja selluloosajohdannaisten käyttöön materiaalina 3D-tulostuksessa. Pohditaan selluloosajohdannaisten käyttöä tulevaisuudessa ja sen hyötyjä. Tämän tutkielman ohessa toteutetaan myös tutkimusprojekti, jossa valmistetaan selluloosa-asetaattia α -selluloosasta ja puuvillasta. Valmistettu selluloosa-asetaatti karakterisoidaan. Tutkimusprojekti raportoidaan erillään kandidaatintutkielmasta.

Esipuhe

Tämä kandidaatintutkielma suoritettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella keväällä 2024. Tutkielman kirjallisuuden hakeminen aloitettiin tammikuussa 2024 ja kirjoittaminen helmikuussa 2024. Tutkielma tuli valmiiksi toukokuussa 2024. Kirjallisuuden etsimiseen käytettiin JYKDOK-, Web of Science - ja Google Scholar -tietokantoja. Tutkielman ohjaajana toimi lehtori Jarmo Louhelainen.

Kiitän lämpimästi lehtori Jarmo Louhelaista mielenkiintoisesta aiheesta, hyvästä ohjauksesta ja tukemisesta etenkin tutkimusprojektissa. Haluan kiittää Jyväskylän yliopiston kemian laitosta siitä, että sain mahdollisuuden toteuttaa tutkimusprojektin. Olen myös kiitollinen kemian laitoksen laadukkaasta ja kannustavasta opetuksesta.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
1 Johdanto	1
2 Selluloosa ja sen johdannaiset	2
2.1 Molekulaariset rakenteet	2
2.2 Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet	3
2.3 Käyttökohteet teollisuudessa	4
3 3D-tulostaminen	5
3.1 3D-tulostustekniikat	5
3.2 3D-tulostukseen soveltuvat johdannaiset	6
4 Selluloosa-asettaatti	7
4.1 Valmistus	7
4.2 Ominaisuudet	9
4.3 Karakterisointi	10
4.3.1 FTIR-spektroskopia	10
4.3.2 Pyyhkäisyelektronimikroskopia	13
5 Yhteenveto	14
Kirjallisuusluettelo	15

1 Johdanto

Selluloosa on yleisin orgaaninen polymeeri maapallolla. Se on rakennusaine useimpien kasvien soluseinissä, ja sitä voidaan eristää esimerkiksi puusta ja muista kasveista. Puuvilla koostuu täysin puhtaasta selluloosasta. Selluloosajohdannaiset ovat biopohjaisia materiaaleja, joilla on ainutlaatuisia rakenteellisia ominaisuuksia kuten bioyhteensopivuus, biohajoavuus ja uusiutuvuus. Selluloosajohdannaisia käytetään monissa teollisuuksissa muun muassa viskositeetin säätelyssä, sakeutusaineina, liima- ja päällysteaineina sekä elektronien sitoijina.¹ Selluloosajohdannaiset ovat tärkeitä aineita rakennusmateriaaleissa, sekä lääke-, elintarvike- ja kosmetiikkatuotteissa.²

Selluloosan ja sen johdannaisten ominaisuudet liittyvät niiden molekyyli­rakenteessa oleviin hydroksyyli­ryhmiin ja funktionaalisiin ryhmiin. Selluloosamolekyylin kolme hydroksyyli­ryhmää voivat muodostaa vetysidoksia. Hydroksyyli­ryhmät voidaan substituoida erilaisilla funktionaalisilla ryhmillä. Näistä ryhmistä riippuen selluloosajohdannaisilla voi olla erilaisia ominaisuuksia kuten veteen tai orgaaniseen liuottimeen liukeneminen sekä termoplastisuus.²

Selluloosajohdannaiset voidaan jakaa karkeasti kahteen eri luokkaan: selluloosaetterit ja selluloosaesterit. Kun selluloosamolekyylin hydroksyyli­ryhmien vedyt korvataan alkyylillä tai substituoiduilla alkyyliryhmillä, saadaan aikaan selluloosaettereitä. Yleisimmät selluloosaesterit valmistetaan heterogeenisissä reaktio-olosuhteissa käyttämällä happoja ja happo anhydridejä reagensseina. Selluloosa-asetaatit ovat yksi tuotetuimmista selluloosaestereistä. Selluloosa-asetaatteja valmistetaan selluloosan ja etikkahappoanhydridin reaktiolla käyttäen katalyyttinä rikkihappoa tai perkloorihappoa.²

Selluloosajohdannaisia voidaan käyttää materiaaleina 3D-tulostamisessa, ja tämä onkin kasvava tutkimusala. 3D-tulostamisessa yksi suosituimmista materiaaleista on muovi. Muovin korvaaminen sopivilla selluloosajohdannaisilla olisi ympäristölle vähemmän kuormittavaa.

Selluloosajohdannaisia valmistettaessa selluloosan hydroksyyliyhmiä vety korvataan jollain substituentilla. Korvaus voi tapahtua joko osaan selluloosan hydroksyyliyhmiä, tai kaikkiin niihin. Tätä korvautumisen määrää voidaan kuvata substituutioasteella (degree of substitution). Substituutioaste kertoo korvautuneiden hydroksyyliyhmiä määrän toistuvaa rakenneyksikköä kohden. Selluloosassa tämä rakenneyksikkö on AGU-yksikkö. Selluloosassa korkein mahdollinen substituutioaste on kolme.⁴

Selluloosajohdannaisia on lukuisia, jotka kaikki valmistetaan erilaisilla reaktioilla. Yleisimpiä selluloosalle suoritettavia reaktioita ovat esteröinti ja eetteröinti. Esteröinnissä selluloosan hydroksyyliyhmiä voidaan korvata esimerkiksi asetaatilla, butyraatilla, bentsoaatilla tai ftalaatilla. Eetteröinnissä hydroksyyliyhmiä voidaan korvata karboksimeetyylillä, etyyllillä tai propyyllillä. Hydroksyyliyhmiä voidaan myös korvata trityyllillä, sulfaateilla tai nitraatilla sekä lukuisilla muilla molekyyyleillä.³

2.2 Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

Selluloosajohdannaisien ominaisuudet riippuvat paljon siitä, millaisia funktionaalisia ryhmiä niillä on substituentteina. Puhdas selluloosa on hydrofiilinen, mutta se ei kuitenkaan liukene veteen. Selluloosa ei myöskään liukene yleisimpiin orgaanisiin liuottimiin. Tämä johtuu siitä, että selluloosan hydroksyyliyhmiä muodostavat sekä molekyylin ulkoisia, että sisäisiä vetysidoksia, ja tällainen vetysidosverkosto on haastavaa hajottaa.⁵ Kuitenkin osa selluloosajohdannaisista on veteen ja orgaanisiin liuottimiin liukenevia. Esimerkiksi karboksyylimetyyli- ja metyyli-selluloosa ovat veteen liukenevia. Myös osa teollisesti tärkeimmistä johdannaisista ovat orgaanisiin liuottimiin, kuten asetoniin, etanoliin ja bentseeniin liukenevia.³

Selluloosa on puolijoustava polymeeri. Se on siis kohtuullisen jäykkää johtuen molekyylin sisäisistä vetysidoksista. Selluloosalla on korkea viskositeetti liuoksessa, korkea taipumus kristallisoitumiseen ja kyky muodostaa fibrillaarisia säikeitä. Selluloosa polymeerien pituus voi vaihdella, ja pituutta voidaan kuvata polymeroitumisasteella (degree of polymerization). Normaalisti kaupallisen selluloosan polymeroitumisaste on välillä 800–3000. Polymeroitumisaste kertoo monomeeriyksiköiden lukumäärän polymeerissä. Aiemmin esitetty Kuva 1 vastaa selluloosan dimeeriyksikköä.³ Selluloosa koostuu amorfisista ja kiteisistä alueista. Amorfiset alueet ovat joustavia ja vähemmän järjestäytyneitä, kun taas kiteiset alueet ovat hyvin järjestäytyneitä. Kiteisyyden aste riippuu suuresti siitä, mistä lähteestä selluloosa on peräisin.⁶

2.3 Käyttökohteet teollisuudessa

Selluloosaa käytetään eniten paperiteollisuudessa. Vain pieni osa selluloosasta käytetään edelleen kemikaalisiin prosesseihin. Teollisuudelle tärkeimpiä selluloosajohdannaisia ovat selluloosa-asetatti, selluloosanitraatti, selluloosaksantaatti, karboksyylietyyliselluloosa, metyylietyyliselluloosa, etyylietyyliselluloosa ja hydroksyylietyyliselluloosa. Selluloosa-asetatilla on näistä suurin vuosittainen tuotanto, ja sitä käytetään esimerkiksi pinnoitteissa tai kalvoissa, sekä kampojen ja silmälasien kehyksien materiaalina. Selluloosanitraattia käytetään räjähteiden valmistuksessa, ja savuton ruuti koostuu pääosin selluloosanitraatista. Selluloosaksantaattia käytetään tekstiilien ja sellofaanin valmistukseen. Karboksyylietyyliselluloosaa käytetään paljon elintarviketeollisuudessa säilöntäaineena, ja sillä voidaan säädellä ruuan koostumusta ja ulkomuotoa. Metyylietyyliselluloosa on hyvin liukasta ainetta, ja siksi sitä käytetään esimerkiksi silmätipoissa kosteuttavana aineena. Muita selluloosajohdannaisten käyttökohteita ovat maalit, lääkkeet, kosmetiikka ja tupakantuotanto.¹

3 3D-tulostaminen

3.1 3D-tulostustekniikat

Erilaisia 3D-tulostustekniikoita on kehitetty paljon. Pääpiirtein jokaisessa tekniikassa prosessi on sama: tietokoneella tehdään kolmiulotteinen malli, jonka perusteella 3D-tulostin rakentaa konkreettisen kappaleen. Seuraavaksi käydään läpi kolme yleistä tulostustekniikkaa, joilla jokaisella on omat sovelluskohteensa ja käyttökelpoiset materiaalinsa.

Materiaalien suulakepuristus on 3D-tulostustekniikka, jota voidaan käyttää muovin, elintarvikkeiden tai elävien solujen moniväritulostukseen. Tätä menetelmää käytetään laajalti ja se on hyvin edullista. Fused Deposition Modeling (FDM) toimii tällä menetelmällä. FDM käyttää päämateriaalina termoplastisia polymeerejä. FDM menetelmä rakentaa osia kerros kerrokselta alhaalta ylös kuumentamalla ja suulakepuristamalla termoplastista filamenttia, eli lankaa. Materiaalia kuumennetaan, kunnes se on puolinnostamaisessa tilassa ja sen jälkeen se lasketaan erittäin hienoina helminä suulakereittiä pitkin. Tarvittaessa 3D-tulostin tulostaa kappaleen ympärille tukimateriaalia, joka pystytään poistamaan tulostuksen jälkeen. FDM-tulostuksella voidaan valmistaa eri värisiä kappaleita, ja jälkikäsittelyä harvoin tarvitaan.⁷

SLS-tulostustekniikka on jauhepetimenetelmään kuuluva prosessi, jossa tulostusmateriaalina toimii pulveri. Tulostin levittää erittäin ohuen kerroksen termoplastista pulveria tulostusalustalle. Pulveri sulatetaan suurteholaserilla, jonka jälkeen taas uusi kerros pulveria levitetään ja sulatetaan edellisen kerroksen päälle. SLS-tulostettujen kappaleiden pinta on hieman rakeinen, mutta tukirakenteita ei tarvita lainkaan. SLS-laitteen kustannukset ovat korkeat, ja tekniikan käyttö vaatii teollisen tuotannon tilat.⁷

Nesteen fotopolymerisointiin kuuluva SLA, eli stereolitografia käyttää materiaalina nestemäistä, valoherkkää hartsia. SLA-tulostuksessa hartsia vapautetaan pisara kerrallaan rakennusalustalle, ja se kovetetaan ultraviolettivalon avulla. SLA-tulostuksella tehdyt kappaleet ovat sileäpintaisia ja yksityiskohtaisia. SLA-tekniikalla on suuri tarkkuus, ja mahdollisuus tulostaa myös monimutkaisia muotoja. SLA-prosessilla ei voida tulostaa moniväritulosteita, ja tulostetut kappaleet täytyy jälki käsitellä.⁸

3.2 3D-tulostukseen soveltuvat johdannaiset

Monet selluloosajohdannaiset ovat lupaavia materiaaleja 3D-tulostamiseen. Muutamia näistä ovat selluloosa-asetaatti, karboksyyylimetyyliselluloosa, etyylliselluloosa, nanoselluloosa ja hydroksipropyyliselluloosa. Yksi 3D-tulostettujen selluloosajohdannaisten mahdollinen käyttökohde on lääkkeiden jakelujärjestelmä. Tällä tarkoitetaan mekanismia, joka varmistaa lääkkeen optimaalisen jakautumisen ja imeytymisen elimistöön, sekä lisää tehoa ja turvallisuutta säätelämällä mm. lääkkeen vapautumisnopeutta. Selluloosajohdannaisista voidaan 3D-tulostaa lääketabletteja, joilla on monia hyödyllisiä ominaisuuksia. Niillä on hyvä reagoitukyky ympäristön muutoksiin, kyky vapauttaa lääkeaineita joko jatkuvasti tai sykkivästi, sekä tarttuvuus dynaamisiin pintoihin kuten ihoon. Selluloosajohdannaiset ovat myös puristuksen- ja naarmuuntumisenkestäviä, ja ne hajoavat elimistössä, kun lääkeaine kuluu loppuun. Etyylliselluloosaa on tutkittu parasetamolien ja ibuprofeenin vapauttajana. Selluloosa-asetaatti puolestaan voisi soveltua aspiriinin vapauttamiseen. On myös muita lukuisia lääkeaineita, joiden jakelujärjestelmäksi erilaiset selluloosajohdannaiset voisivat soveltua. Näitä ovat esimerkiksi trikalsiumsilikaatti, kofeiini, teofylliini ja dipyridamoli.^{9,10}

Selluloosa-asetaattia on mahdollista käyttää 3D-tulostettuna kankaiden pintaräätälöinnissä. Tulostamista varten selluloosa-asetaatti liuotetaan etikkahappoon, jolloin sen prosessoitavuus paranee, useiden kerrosten tulostaminen mahdollistuu ja tulostimen suuttimen tukkeutuminen estyy. Pintaräätälöinti suoritetaan selluloosa pohjaisille kankaille, jolloin varmistutaan siitä, että selluloosa-asetaatti tarttuu tarpeeksi hyvin kankaaseen, ja näin kestää myös pesun. Muotiteollisuudessa on tärkeää materiaalien uusiutuvuus ja kierrätettävyys. Selluloosajohdannaisten käyttö kankaiden muotoilussa voisi olla askel ympäristöystävällisempään vaateteollisuuteen.¹¹

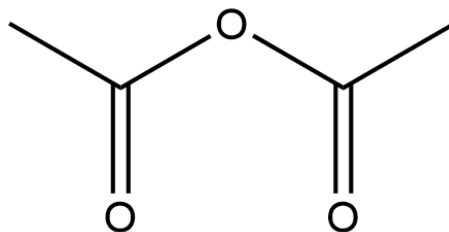
Joissakin tapauksissa 3D-tulostettaessa tarvitaan tukirakenteita, jotta kappaleen rakentaminen onnistuu. Tukirakenne ehkäisee osan vääntymistä, ja mahdollistaa monimutkaisten kappaleiden tulostamisen. Tulostamisen jälkeen tukirakenne poistetaan ja sille ei ole enää käyttöä. Metyyliselluloosaa ja hydroksipropyyliselluloosaa voidaan käyttää näiden tukirakenteiden materiaaleina. Nämä johdannaiset ovat materiaaleina myrkyttömiä ja biohajoavia. Lisäksi ne ovat helposti poistettavissa valmiista kappaleista, jolloin tulostetun kappaleen pinta ja muoto eivät vaurioidu.¹²

4 Selluloosa-asetaatti

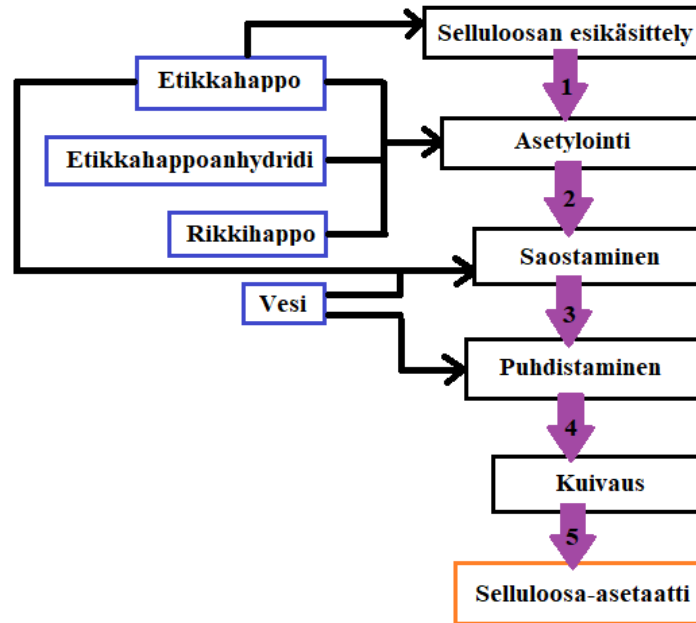
4.1 Valmistus

Selluloosa-asetaattia voidaan valmistaa asetyloimalla puhdasta selluloosaa. Asetylointi tapahtuu heterogeenisissä olosuhteissa etikkahapon ja etikkahappoanhydridin avulla. Katalyyttinä käytetään yleensä rikkihappoa. Asetyloinnin jälkeen tehdään hydrolyysi, jossa poistetaan sulfaatti ja saadaan lopullinen tuote. Reaktio tapahtuu huoneenlämpötilassa tai hieman huoneenlämpötilaa korkeammassa lämpötilassa, jolloin korkeita lämpötiloja ei tarvita. Reaktio-olosuhteet vaikuttavat siihen, kuinka korkeasti asetyloitua selluloosa-asetaatista saadaan.¹³ Kuvassa 3 näkyy selluloosa-asetaatin eri valmistusvaiheet.

Selluloosan hienontaminen edistää reaktion tapahtumista. Kun valmistetaan selluloosa-asetaattia, puhdas selluloosa täytyy esikäsitellä. Esikäsitely tapahtuu etikkahapolla ja tarvittaessa pienellä määrällä rikkihappoa, sekä voimakkaalla sekoituksella. Sen tarkoituksena on saada selluloosakuidut turpoamaan, ja näin etikkahapon molekyylit pääsevät kuitujen väliin seuraavaa reaktiovaihetta varten. Esikäsitelyn jälkeen tehdään selluloosan asetylointi etikkahappoanhydridillä, jossa rikkihappo toimii katalyyttinä. Etikkahappoanhydridin rakenne on esitetty Kuvassa 2. Asetyloinnissa selluloosan hydroksyyli-ryhmät korvautuvat asetyyli-ryhmällä. Asetylointi tapahtuu yleensä ensimmäisenä selluloosan amorfisissa osissa, sillä liuoksen molekyylit on helpoin tavoittaa ne. Reaktio on eksoterminen eli siitä vapautuu lämpöä. Asetylointireaktio lopetetaan lisäämällä etikkahappoa ja vettä, jonka jälkeen selluloosa-asetaatti pestään huolellisesti. Jos selluloosa-asetaattiin jää jäämiä etikkahaposta, se voi helposti hiiltä uunissa kuivattaessa. Selluloosa-asetaatin substituotumisastetta ei pystytä kontrolloimaan tällä valmistusmenetelmällä. Tuotteen substituotumisaste riippuu reaktio-olosuhteista ja synteesin toteuttamistavasta.¹⁴



Kuva 2. Etikkahappoanhydridin molekyylirakenne.¹⁵

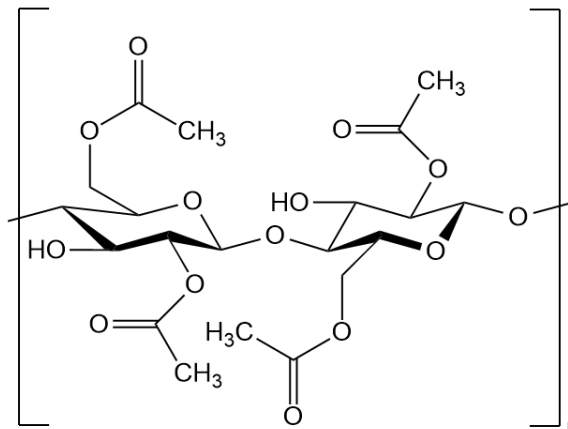


Kuva 3. Selluloosa-asetaatin valmistuksen vaiheet ja tarvittavat reagenssit.¹⁶

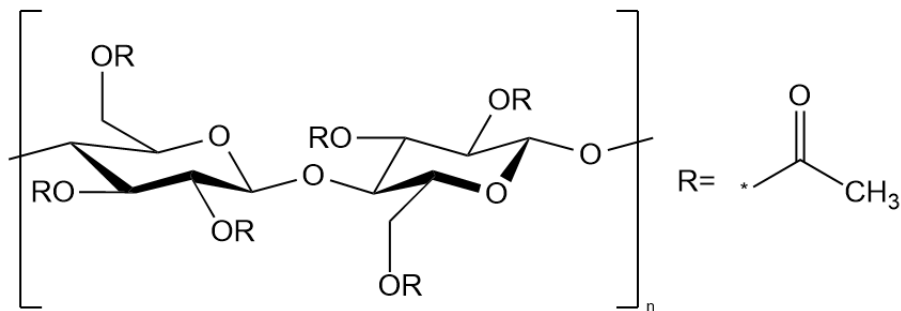
Selluloosa-asetaatin valmistamista ionisissa nesteissä on tutkittu lähiaikoina. Tällöin katalyyttia ei tarvita lainkaan, sillä ionisessa nesteessä se on jo valmiina. Selluloosan asetylointiin sopivia ovat esimerkiksi sinkkikloridia, 1-allyyli-2,3-dimetyyli-imidatsoliumbromidia ja 1-butyyli-2,3-dimetyyli-imidatsoliumkloridia sisältävät ioniset nesteet. Myös ionisia nesteitä käytettäessä tarvitaan etikkahappoanhydridiä, joka on välttämätön asetyloitumisen onnistumisen kannalta. Ionisten nesteiden käytön etuja on niiden helpompi puhdistettavuus ja uudelleenkäyttö. Lisäksi ionisia nesteitä käytettäessä voidaan mahdollisesti hallita selluloosa-asetaatin substituotumisastetta.³

4.2 Ominaisuudet

Selluloosa-asetaatit ovat selluloosaestereitä, joissa asetyylin määrä vaihtelee yleensä 29,0–44,5 %. Selluloosasta voidaan valmistaa di- tai triasetaattia. Selluloosadiasetaatin substituutioaste on noin 2–2,5 kolmea hydroksyyliiryhmää kohden. Siinä noin kaksi kolmesta hydroksyyliiryhmästä ovat asetyloituneet (Kuva 4). Kun puhutaan selluloosa-asetaatista, sillä tarkoitetaan yleensä selluloosadiasetaattia. Selluloosadiasetaatti liukenee muun muassa asetoniin, dioksaaniin, pyridiiniin ja etikkahappoon.^{14,17} Triasetaatissa kaikki selluloosan hydroksyyliiryhmät ovat asetyloituneet, eli substituutioaste on yli 2,5 (Kuva 5). Triasetaatti liukenee kloroformiin, trioksaaniin, sulfaaniin ja etikkahappoon.¹⁸



Kuva 4. Selluloosadiasetaatin molekyyli rakenne.¹⁸



Kuva 5. Selluloosatriasetaatin molekyyli rakenne.¹⁸

Selluloosa-asettaatti on ulkomuodoltaan kiinteää ja vaaleaa ainetta. Kaupallinen selluloosa-asettaatti myydään jauheena, hiutaleina tai levyinä. Selluloosa-asettaatti on termoplastista materiaalia, ja sen sulamispiste on noin 260 °C. Sulaminen ei ole täysin tasaista, ja värinmuutosta yleensä tapahtuu. Selluloosa-asettaatti on myrkytöntä, syttymätöntä, ei-ärsyttävää ja biohajoavaa.¹⁷ Selluloosa-asettaatti on luonteeltaan hydrofobisen ja hydrofiilisen väliltä. Tämän takia se pystyy jossain määrin imemään itseensä kosteutta. Selluloosa-asettaatin kiteisyys on melko alhaista verrattuna puhtaaseen selluloosaan. Tämä johtuu siitä, että asetylointiprosessi rikkoo selluloosan kiteistä rakennetta. Näin ollen selluloosa-asettaatin rakenne ei myöskään ole kovin järjestäytynyt.¹⁴

4.3 Karakterisointi

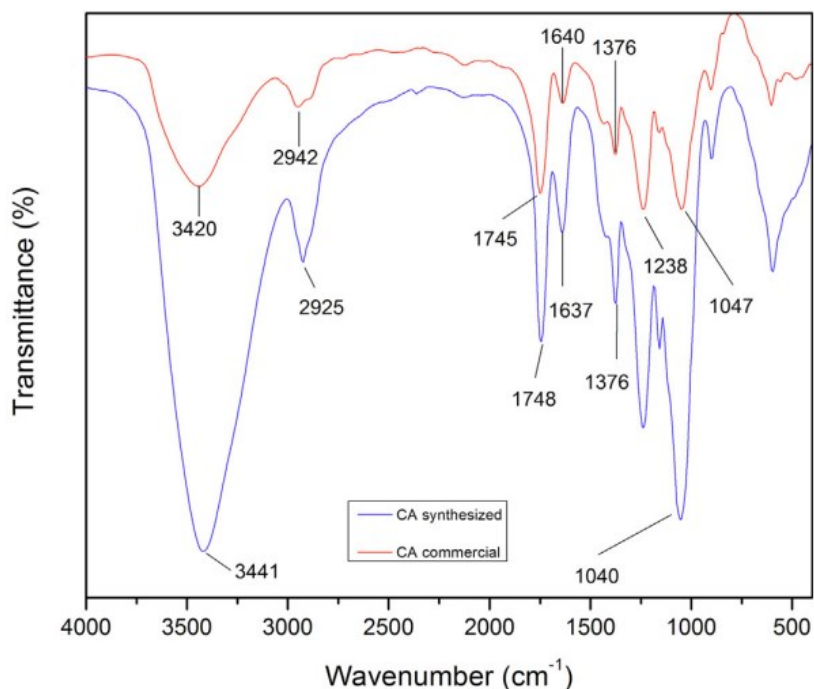
4.3.1 FTIR-spektroskopia

Selluloosa-asettaatin rakennetta tutkitaan yleisimmin FTIR-spektroskopian avulla. FTIR on lyhenne sanoista *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. FTIR-spektroskopia on analyttinen tekniikka, jota käytetään orgaanisten ja polymeeristen materiaalien tunnistamiseen. FTIR-analyysissä käytetään infrapunavaloa näytteen skannaamiseen ja kemiallisten ominaisuuksien havainnointiin. Laitteisto lähettää infrapunasäteilyä näytteen läpi, jolloin osa säteilystä absorboituu siihen ja osa läpäisee sen. Absorboitunut säteily muuttuu näytemolekyylissä rotaatio tai värähtelyenergiaksi. Tuloksena oleva signaali esitetään spektrinä, joka on jokaiselle molekyylille omanlainen. Näin ollen FTIR-spektroskopia on erinomainen työkalu molekyyliden kemialliseen tunnistamiseen.¹⁹ Alla olevassa taulukossa 1 esitetään selluloosalle ja selluloosa-asetatille ominaisia spektriipiikkejä.

Taulukko 1. Selluloosan ja selluloosa-asetaatin FTIR-piikit¹⁸

Näyte	Aallonpituus (cm-1)	Värähtely	Funktionaalinen ryhmä
Selluloosa	3300	O-H	Hydroksyyli
	2900	C-H	Alkaani
	1650	O-H	Hydroksyyli
	1300	C-H	Alkaani
	1200–900	C-O	Esteri
Selluloosa-asetatti	3400	O-H	Hydroksyyli
	2950–2850	C-H	Alkaani
	1750	C=O	Karbonyyli (esteri)
	1450–1300	C-H	Alkaani
	1200	C-O	Esteri ja alkoholi
	1000	C-O-C	Esteri
	900	C-H	Alkaani

Selluloosa-asetaatin FTIR-spektrissä näkyy korkea piikki 1750 cm^{-1} kohdalla, joka viittaa asetaattiin kuuluvaan karboksylaatti ryhmään (Kuva 6). Tätä absorptiota ei havaita puhtaan selluloosan spektrissä, eli absorption aiheuttaa asetyyliryhmä. Tämä piikki on yksi tärkeimmistä havainnoista, jonka avulla voidaan tunnistaa aine selluloosa-asetaatiksi. Asetyyliryhmän piikin korkeuden perusteella voidaan myös arvioida selluloosa-asetaatin substituutioastetta. Selluloosatriasetaatin ja -diasetaatin piikkien pituutta voidaan vertailla, ja usein piikkien pituuksien suhde on noin 3:2. Tämä viittaa siihen, että jokaisessa asetyloituneessa AGU-yksikössä kaikki kolme hydroksyyliä on asetyloituneet selluloosatriasetaatin tapauksessa. Selluloosadiasetaatissa taas kaksi hydroksyyliä on asetyloitunut yhtä AGU-yksikköä kohden.¹⁸

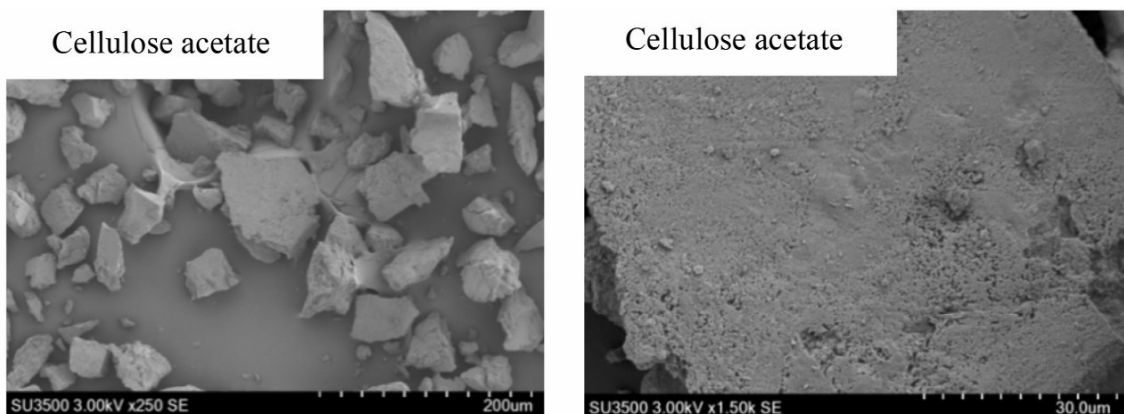


Kuva 6. Kaupallisen selluloosan ja synteettisen selluloosa-asetaatin FTIR-spektrit.²⁰

Selluloosa-asetaatin substituutioaste voidaan mahdollisesti määrittää myös kvantitatiivisesti käyttämällä FTIR-spektroskopiaa. Mitataan FTIR-spektrillä standardit näytteet, joiden substituutioaste tiedetään (esim. 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8 ja 2,85). Spektreistä valitaan karakteristiset piikit, joilla on eniten merkitystä eri substituutioasteilla. Selluloosa-asetaatin tapauksessa sopivimmat karakteristiset piikit ovat 1750 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1370 cm^{-1} (ν_{CH_3}) ja 1240 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$). Lisäksi spektrien lähtökohta (baseline) on oltava sama, ja ne voidaan normalisoida C-O-C venytysvärähtelyn mukaan noin 1050 cm^{-1} . C-O-C sidoksen karakteristinen piikki on kaikilla substituutioasteilla samanlainen, koska se ei osallistu asetylointireaktioon lainkaan. Mitatun FTIR-spektrin karakteristisista piikeistä lasketaan absorbanssin intensiteetin huipun arvo, jota kuvataan symbolilla r_1 . Tunnettujen standardien DS arvojen ja r_1 arvojen avulla muodostetaan suora, josta saadaan yhtälöt DS arvon laskemiseen. Näin voidaan tuntemattoman näytteen DS arvo laskea FTIR-spektristä saatavien r_1 arvojen avulla. Tämä kvantitatiivinen analyysi toimii parhaiten korkeamman DS asteen omaaville selluloosa-asetateille.²¹

4.3.2 Pyyhkäisyelektronimikroskopia

Pyyhkäisyelektronimikroskopian (SEM, scanning electron microscopy) avulla saadaan kuvattua yksityiskohtaisesti aineiden pintoja. Ennen mittausta näytteistä on saatava riittävän pieniä, jotta niiden ulkomuotoa voidaan tutkia. Etenkin selluloosan ja sen johdannaisten tapauksessa tärkeää olisi saada yksittäisiä kuituja näytenapin pinnalle. Jos näytettä on liikaa, tai se on yhtenä rykelmänä, on hyvien kuvien saaminen haastavaa. Kun näyte on saatu asetettua napin päälle, nappi pinnoitetaan kullalla. Kultapinnoite estää näytepinnan varautumisen, mikä parantaa kuvan laatua. SEM-laitteisto projektoi ja skannaa keskitetyn elektronivirran näytteen pinnan yli ja kerää signaalit, jotka on tuotettu ilmaisimilla. Säteen elektronit vuorovaikuttavat näytteen atomien kanssa ja tuottavat siten erilaisia signaaleja, joiden avulla voidaan saada tietoa pinnan koostumuksesta. Kuvia pystytään katsomaan reaaliaikaisesti ulkoisella monitorilla, joka käyttää sopivaa ohjelmistoa. SEM-kuvauksella saadaan tuotettua paljon suuremman resoluution omaavia kuvia, kuin optisella mikroskoopilla. Lisäksi siihen tarvitaan erittäin pieni määrä näytettä, ja sillä saadaan taltioitua pienimmätkin hiukkaset. SEM-kuvauksella voidaan tutkia selluloosa-asettiin kuitujen morfologiaa, ja verrata sitä esimerkiksi puhtaan selluloosan kuitujen kanssa. Selluloosakuitujen kuvaaminen on kuitenkin haastavaa, sillä pitkät kuidut usein muuttuvat rykelmiksi, joista on vaikeaa saada hyödyllistä tietoa. Kuvassa 7 on esitetty selluloosa-asettiin SEM-kuvat kahdella eri suurennoksella.²²



Kuva 7. Selluloosa-asettiin SEM-kuvat suurennoksilla 250x ja 1500x.²³

5 Yhteenveto

Selluloosajohdannaisilla on monia eri käyttökohteita, ja ne voidaan valmistaa uusiutuvista luonnonvaroista. Selluloosa on lähtöaineena luonnollinen ja myrkytön, ja sitä on helposti sekä runsaasti saatavilla. Selluloosan johdannaisista valmistetut materiaalit ovat ympäristöystävällisempiä kuin esimerkiksi muovi. Jotkut selluloosajohdannaiset ovat ominaisuuksiltaan hyvin lähellä muovia, mutta ne ovat kuitenkin huomattavasti ympäristöystävällisempi vaihtoehto. Niitä voidaan käyttää lääke-, elintarvike-, kosmetiikka- ja vaateteollisuudessa.

Selluloosajohdannaisia on lukuisia erilaisia, ja siksi niiden valmistusprosessit riippuvat täysin siitä, mitä tuotetta tavoitellaan. Yleisesti selluloosajohdannaiset kuitenkin voidaan valmistaa uusiutuvilla luonnonvaroilla, ja reaktioissa käytetyt liuottimet pystytään uudelleenkäyttämään. Teollisuudessa merkittäviä selluloosajohdannaisia ovat selluloosa-asetaatti, selluloosanitraatti, selluloosaksantaatti, karboksyyylimetyyli-, metyyli-, etyyli- sekä hydroksyylietyyliselluloosa.³

3D-tulostaminen kehittyy jatkuvasti, ja sen arvioidaankin olevan merkittävästi ihmiskuntaan vaikuttava teknologian ala. 3D-tulostamisen etuja ovat sen monipuolinen tuotanto, nopea prototyyppien luominen ja kustannusten väheneminen tuotannossa. Sillä on myös suuria etuja lääketieteen kannalta, koska tulevaisuudessa pystytään mahdollisesti tulostamaan ihmisten elimiä tai kehonosia. Myös normaalin kansalaisen ja pienten yritysten on mahdollista hyödyntää 3D-tulostusta. Selluloosajohdannaisten 3D-tulostusta on mahdollista hyödyntää esimerkiksi lääke-, elintarvike- ja vaateteollisuudessa. Erityisesti 3D-tulostukseen sopivia selluloosajohdannaisia ovat selluloosa-asetaatit, metyyli-, etyyli-, hydroksipropyli- ja karboksyyylimetyyliselluloosa.¹⁰⁻¹²

Selluloosajohdannaisten käyttö tulevaisuudessa tulee luultavasti lisääntymään, sillä niiden helppo saatavuus ja ympäristöystävällisyys ovat merkittäviä hyötyjä. Lisäksi selluloosajohdannaisille kehitetään jatkuvasti uusia käyttökohteita etenkin vaate- ja elintarviketeollisuudessa.

Kirjallisuusluettelo

1. Sand, A. ja Banga, S., Toim., *Cellulose Science and Derivatives*, IntechOpen, London, 2021.
2. Kamide, K., *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
3. Granström, M., *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*, Helsinki, 2009.
4. Liu, X.-L.; Zhu, C.-F.; Liu, H.-C. ja Zhu, J.-M., Quantitative analysis of degree of substitution/molar substitution of etherified polysaccharide derivatives, *Des. Monomers Polym.*, **2022**, *25*, 75–88.
5. Rosenau, T.; Potthast, A. ja Hell, J., *Cellulose Science and Technology: Chemistry, Analysis, and Applications*, John Wiley & Sons Inc, USA, 2018.
6. Hu, D.; Zeng, M.; Sun, Y.; Yuan, J. ja Wei, Y., Cellulose-based hydrogels regulated by supramolecular chemistry, *SusMat*, **2021**, *1*, 266–284.
7. Shahrubudin, N.; Lee, T. C. ja Ramlan, R., An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications, *Procedia Manufacturing*, **2019**, *35*, 1286–1296.
8. Cvetković, D., *3D Printing*, IntechOpen, Croatia, 2018.
9. Firmanda, A.; Syamsu, K.; Sari, Y. W.; Cabral, J.; Pletzer, D.; Mahadik, B.; Fisher, J. ja Fahma, F., 3D printed cellulose based product applications, *Mater. Chem. Front.*, **2022**, *6*, 254–279.
10. Giri, B. R.; Poudel, S. ja Kim, D. W., Cellulose and its derivatives for application in 3D printing of pharmaceuticals, *J. Pharm. Investig.*, **2021**, *51*, 1–22.
11. Tenhunen, T.-M.; Moslemian, O.; Kammiovirta, K.; Harlin, A.; Kääriäinen, P.; Österberg, M.; Tammelin, T. ja Orelma, H., Surface tailoring and design-driven prototyping of fabrics with 3D-printing: An all-cellulose approach, *Mater. Des.*, **2018**, *140*, 409–419.

12. Polamapilly, P.; Cheng Y.; Shi X.; Manikandan K.; Zhang X.; Kremer G.-E- ja Qin H., 3D printing and characterization of hydroxypropyl methylcellulose and methylcellulose for biodegradable support structures, *Polymer*, **2019**, *173*, 119–126.
13. Candido, R. G.; Godoy, G. G. ja Gonçalves, A. R., Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse, *Carbohydr. Polym.*, **2017**, *167*, 280–289.
14. Lewin, M., *Handbook of Fiber Chemistry*, 3. painos, CRC Press, 2006, ss.773–807.
15. Acetic Anhydride, PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7918> (9.8.2024).
16. Candido, R. G. ja Gonçalves, A. R., Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw, *Carbohydr. Polym.*, **2016**, *152*, 679–686.
17. Cellulose Acetate, PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cellulose-Acetate> (22.4.2024).
18. Akpabio, U.; Effiong, I. ja Akpakpan, A., Preparation of Pulp and Cellulose Acetate from Nypa Palm Leaves, *Int. J. Environ. Bioenergy*, **2012**, 179–194.
19. Berthomieu, C. ja Hienerwadel, R., Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Photosynth Res*, **2009**, *101*, 157–170.
20. Homem, N. C. ja Amorim, M. T. P., Synthesis of cellulose acetate using as raw material textile wastes, *Mater. Today: Proc.*, **2020**, *31*, 315–317.
21. Fei, P.; Liao, L.; Cheng, B. ja Song, J., Quantitative analysis of cellulose acetate with a high degree of substitution by FTIR and its application, *Anal. Methods*, **2017**, *9*, 6194–6201.
22. Mohammed, A. ja Abdullah, A., Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review, *Civil Engg. Dept.*, **2018**, 77–85.
23. Saiful; Hasima, S.; Kamila, N.; ja Rahmi, Cellulose acetate from palm oil bunch waste for forward osmosis membrane in desalination of brackish water, *Results Eng.*, **2022**, *15*, 100611.