01.06.2021.

ERAF projekts Nr.1.1.1.1/19/A/089
"Bērza miza kā vērtīga, atjaunojama izejviela bez-formaldehīda skaidu plātņu un suberīnskābju poliolu iegūšanai poliuretānu izstrādei"

Projektā laika posmā **no 01.03.2021. līdz 31.05.2021.** partneri strādāja pie 1.1., 1.2., 2.1., 2.2., 2.3., 3.1., 3.2. un 3.3. aktivitātēm. Paveikti šādi darbi:

1.1. Sākotnējo presēšanas parametru izvēle, izmantojot instrumentālās termogravimetrijas metodes

Nofiltrētā lignocelulozes frakcija kopā ar suberīnskābju atlikumiem, kas atlikuši 2.D.P. pēc depolimerizācijas ar KOH etanola vidē, tika testēta kā saistviela ekoloģiskām skaidu plātnēm, kur kā pildviela izmantotas bērza koka skaidas (0,4-2,0 mm). Tika turpināt priekšmēģinājumi un tika izvēlēti 3 mainīgie parametri plātņu presēšanai: saistvielas sausnes saturs plātnē s (%); presēšanas temperatūra T (°C); presēšanas laiks t (min). No iegūtajiem rezultātiem redzams, ka, palielinot saistvielas īpatsvaru kompozītā, blīvums pieaug, presējot pie 225 °C, savukārt pie 250 °C iegūtām plātnēm blīvums pat drusku samazinās, palielinoties saistvielas īpatsvaram. Turpinot pētīt dažādus saistvielu iegūšanas paņēmienus, tika veikti depolimerizācijas eksperimenti 4 dažādās šķīdinātāju vidēs – metanolā, etanola-ūdens azeotropā šķīdumā (turpmāk – etanols), izopropanolā, n-butanolā. Rezultātā pēc filtrēšanas tika iegūtas 4 dažādas saistvielas ar sausnes saturu no 15,4 % līdz 18,3 %. Visām saistvielām tika noņemti paraugi un veiktas ķīmiskās analīzes to sausnēm (skābes skaitlis, fenolu saturs, šķīdība dimetilsulfoksīdā (DMSO)). Ir veiktas DSC un TGA analīzes, lai noteiktu sākotnējās presēšanas temperatūras robežas (200-250°C), kas tiks izmantotas 1.2. D.P. Rezultāti tiks apkopoti nākamajā etapā.

1.2. Kokskaidu presēšanas tehnoloģijas izstrāde no lignocelulozes frakcijas

Pēc 1.1. D.P. rezultātu apkopošanas, kur izvērtēta dažādu šķīdinātāju ietekme uz plātņu īpašībām, tiks realizēta pilnā faktoru eksperimentu plānošanas metode, kurā tiks izvēlēti optimālie parametri biokompozītu presēšanas tehnoloģiskajam procesam (temperatūra, spiediens un ilgums) un labākais sastāvs (saistvielas/pildvielas attiecība un mitruma saturs). Pēc rezultātiem no 2.D.P. un 3.D.P. tiks noteikts optimālākais depolimerizācijas šķīdinātājs, kuru nofiltrētā lignocelulozes frakcija tiks izmantota pilnā faktora eksperimentos. Ir izmēģinātas saistvielas raksturošanas metodes, lai noteiktu presēšanas temperatūras robežas, kā arī skaidu plātņu fizikāli-mehānisko īpašību testēšanas metodes, lai noteiktu robežas saistvielas saturam. Paralēli tiek noteikts arī presēšanas režīms, kas tiks izmantots pilnās faktoru eksperimentu plānošanas metodes realizācijai.

2.1. Depolimerizācijas un izdalīšanas parametru optimizācija

Lai varētu veikt suberīnskābju īpašību optimizāciju, piemērojot tās poliolu ražošanai, izmantojot pilno faktoru eksperimentālās plānošanas metodi, ir jāsamazina mainīgo lielumu

daudzums. Tādēļ turpmākie depolimerizācijas eksperimenti tika veikti metanola, etanola, izopropanola un butanola vidē pie vienādiem izgulsnēšanas un žāvēšanas apstākļiem. Lai izvērtētu žāvēšanas ietekmi uz suberīnskābju sastāvu, daļa parauga tika liofilizēti. Pēc šo parametru pārbaudes tiks eksperimentēts ar depolimerizācijas iegūšanas apstākļiem (sārma koncentrācija un depolimerizācijas temperatūra). No depolimerizācijas procesa skatu punkta, vislabākais šķīdinātās suberīnskābju iegūšanai ir etanols, jo iegūtajām suberīnskābēm bija visaugstākais iznākums, sausnes saturs, epoksi grupu saturs, skābes skaitļa vērtība un šķīdība DMSO. 3.D.P. rezultāti parādīs, kādi parametri ietekmē poliolu īpašības un tos izvēlēsies pilno faktoru eksperimentiem.

2.2. Suberīnskābju pielāgošana poliola sintēzei, izmantojot modifikāciju un frakcionēšanu

Suberīnskābes, kas iegūtas 2.1. sadaļā, izmantojot dažādus šķīdinātājus, tika frakcionētas 2 paraugos – žāvētas pie 100°C temperatūras un liofilizētas. Rezultāti parādīja, ka liofilizētiem paraugiem ir 2 reizes lielāks skābes skaitlis, taču 2 reizes zemāks pārziepošanas skaitlis. Šis varētu būt apliecinājums, ka brīvie monomēri sāk kopolimerizēties temperatūras iedarbībā un suberīnskābes zaudē pusi no brīvajām skābēm. GC/MS un GPC parādīs, vai šīs izmaiņas saistāmas ar brīviem monomēriem. Taču pēc poliolu iegūšanas 3.D.P. varēs galīgi secināt, kurš šķīdinātājs ir piemērotāks suberīnskābju iegūšanai poliolu sintēzes vajadzībām. Atkarībā no sākotnējiem rezultātiem 3.D.P. izvēlēsies piemērotākos apstākļus turpmākiem pētījumiem.

2.3. Suberīnskābju identifikācija un raksturošana

Lai noteiktu dažādu funkcionālo grupu satura izmaiņas, 2.2. un 2.1. sadaļā iegūto suberīnskābju identifikāciju un raksturošanu, tika izmantotas iepriekš izvēlētās analīzes metodes, kā arī izstrādātas oriģinālas metodes, lai noteiktu pārziepošanas un hidroksilskaitļa vērtību, izmantojot potenciometriskās tritrēšanas metodi. Tika veikta GC-MS analīze pēc 2 paraugu sagatavošanas metodēm – sililēšana bez oligomēru sašķelšanas un oligomēru depolimerizācija, veicot hidrolīzi ar bāzes šķīdumu, lai noteiktu reālo un potenciālo monomēru attiecību. Suberīnskābju fizikālo īpašību izmaiņas tika pētītas ar DSC un TGA termoanalītiskajām metodēm. Tika noteiktas pieejamās dažādu taukskābju grupu standartvielas, kuras palīdzēs identificēt precīzāk dažādu monomēru attiecību suberīnskābju paraugos. Rezultātā tika secināts, ka šķīdinātāja polaritāte, skābināšanas pH un žāvēšanas temperatūra ietekmē iegūto suberīnskābju sastāvu un fizikālās īpašības. Salīdzinot dažādus šķīdinātājus, secināts, ka hidroksiskābju un diskābju relatīvais daudzums starp paraugiem ir relatīvi līdzīgs, bet ar etanolu novēro lielāko relatīvo daudzumu ar alkānskābēm un alkān-1-ols savienojumiem, bet aromātisko savienojumu relatīvais daudzums vislielākais ir no metanola iegūtā paraugā. Rezultāti pilnībā tiks apkopoti nākamajā etapā.

3.1. Poliola sintēzes metodes izstrāde, izmantojot karboksilgrupu esterifikāciju

Suberīnskābju frakcijas, kurām, izmantojot titrimetriskās analīžu metodes, konstatēja augstu karboksilgrupu saturu, izmantoja kā izejvielu poliolu sintēzei. Iegūtie dati 2. darba paketes (DP) ietvaros (augstais karboksilgrupu saturs) apstiprina, ka ir iespējama tālāka suberīnskābju frakcijas ķīmiskā modificēšana caur karboksilgrupām.

Suberīnskābju ķīmisko struktūru funkcionalizēja izmantojot karboksilgrupu esterifikācijas reakciju ar dietilēnglikolu pie dažādām suberīnskābju frakcijas un dietilēnglikola (DEG) attiecībām ar mērķi iegūt poliolu, kura viskozitāte, funkcionalitāte, molekulārā masa un hidroksilskaitlis ir piemērots poliuretānu iegūšanai. Ar šo esterifikācijas metodi ieguva poliolus ar hidroksilskaitli no 450 līdz 600 mg KOH/g.

3.2. Poliola sintēzes metodes izstrāde, izmantojot oksirāna gredzena atvēršanās reakciju

Suberīnskābju frakcijas, kurām konstatēja epoksigrupu saturu, pielietojot 2. DP izstrādātās titrimetriskās analīžu metodes, izmantoja kā izejvielu poliolu sintēzei, lai iegūtu poliolus ar augstāku hidroksilgrupu funkcionalitāti (F>2). Iegūtie dati 2. DP ietvaros apstiprina, ka tālāka suberīnskābju frakcijas ķīmiskā modificēšana ar mērķi iegūt poliolus ar funkcionalitāti >2 ir iespējama, jo tajās tika konstatēts epoksigrupu saturs, kā arī hidroksilgrupas, kas jau ir suberīnskābju ķīmiskajā struktūrā. Tālāku suberīnskābju frakcijas ķīmisko modificēšanu veica oksialkilēšanas reakcijā starp izejvielu un propilēnkarbonātu katalizatora klātbūtnē, dažādās attiecībās, temperatūrās un variējot sintēzes laiku. Oksialkilēšanas reakcijā ieguva poliolus ar ievērojami zemāku viskozitāti, kas savukārt atvieglos to iestrādāšanu poliuretānu (PU) putuplastu receptūrās. Rezultāti tiks apkopoti nākamā etapā.

3.3. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola struktūras analīze

Polioli, kuri iegūti no suberīnskābju frakcijām ar augstu karboksilgrupu saturu, un kurās ir konstatēts arī epoksigrupu saturs, sekojoši tika raksturoti ar hidroksilskaitļa, skābes skaitļa, mitruma satura un viskozitātes vērtībām. Poliolu vidējo molekulmasu, kā arī funkcionalitāti, noteiks nākamajos etapos, izmantojot gēla caurspiešanas hromatogrāfiju (GPC). Savukārt iegūto poliolu ķīmisko saišu veidus, kā arī molekulmasu un to sadalījumu apstiprinās, izmantojot Furjē transformācijas infrasarkano (FTIR) spektroskopiju un matricas veicināto lāzera desorbcijas/jonizācijas – nolidošanas laika masspektrometriju (MALDI-TOF MS). Lai iegūtu izstrādātā ķīmiskā procesa kinētiskās līknes, poliola sintēzes laikā periodiski tiks noteikta skābes skaitļa un epoksigrupu satura maiņa pēc iepriekš 2. DP izstrādātām titrimetrisākm metodēm, kā arī tiks veikta sintēzes procesa analīze ar FTIR spektroskopiju.