



I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

**Ar nano/mikro celulozi pildīti poliuretāna/poliizociānurāta siltumizolācijas materiāli**

Eiropas Reģionālās attīstības fonda projekts (Nr. 1.1.1.1/16/A/031)  
Darbības programma „Pētniecība, tehnoloģiju attīstība un inovācijas”  
Aktivitāte 1.1.1.1. „Praktiskas ievirzes pētījumi, 1. kārtā”

**Projekta progresa pārskats par periodu 01.07.2017. – 30.09.2017.**

**Tiek turpinātas šādas projekta aktivitātes:**

1. Nanocelulozes sintēze un raksturojums.
  - 1.1. Nanocelulozes sintēze ar sērskābi skābajā hidrolīzē
  - 1.2. Nanocelulozes sintēze, oksidējot koksnes biomasu ar amonija persulfātu
  - 1.3. Nanocelulozes raksturošana
2. Biopoliolu sintēze.
  - 2.1. Tallu eļļas raksturošana un epoksidācija
  - 2.2. Tallu eļļas epoksidācijas optimizācija
  - 2.3. Biopoliolu sintēze no epoksidētas tallu eļļas
  - 2.4. Tallu eļļas poliolu sintēzes optimizācija
  - 2.5. Cieto PU/PIR putuplastu iegūšanas priekšmēģinājumi

**Nanocelulozes sintēze un raksturojums.**

Tiek optimizēta celulozes oksidēšana ar amonija persulfātu, veicot sintēzes dažādās to masas attiecībās. Veikta oksidētās celulozes mehāniskā apstrāde, variēti apstrādes veidi – bīdes maisītājs, ultraskaņas apstrāde - dažādos režīmos un intensitātēs ar mērķi iegūt nanocelulozi fibrillu formā. Konstatēts, ka tiek iegūta dažāda lieluma celulozes daļiņu maisījums, uzsākts darbs pie frakcionēšanas metodes, lai atdalītu nanofibrillas.

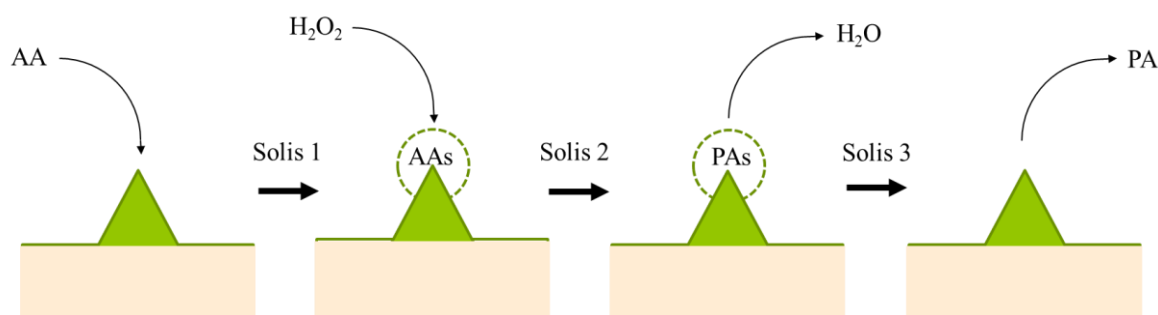
Ar skābās hidrolīzes metodi tiek iegūta nanoceluloze no bērzu skaidām. Ar mērķi raksturot iegūtās nanocelulozes īpašības, ir uzsākts darbs pie polimēra matricas/nanocelulozes kompozītu izgatavošanas.

**Biopoliolu sintēze.**

Ir izstrādāts tallu eļļas epoksidācijas kinētikas matemātisks modelis. Dubultsaišu un oksirāna gredzena konversijas eksperimentālie dati no tallu eļļas epoksidācijas sintēzēm ar dažādu etiķskābes koncentrāciju (0-0,75 M uz 1 M tallu eļļas dubultsaišu un 1,5 M ūdeņraža peroksīda) tika izmantoti, lai optimizētu reakcijas ātruma konstantes. Kā katalizators ir izmantoti skābie jonapmaiņas sveķi Amberlite IR120 – 20%. Modelis balstīts uz Eley-Rideal heterogēno reakciju katalīzes modeli. Tallu eļļas epoksidācijai var izdalīt sekojošus procesus.

- 1) *Peroksietiķskābes veidošanās uz jonapmaiņas sveķu katalizatora virsmas.*

Vispirms etiķskābe tiek adsorbēta uz katalizatora aktīvā centra virsmas. Pēc tam adsorbētā etiķskābe reaģē ar ūdeņraža peroksīdu, veidojot peroksietiķskābi, kas adsorbēta uz katalizatora aktīvā centra virsmas un ūdeni. Visbeidzot peroksietiķskābe tiek desorbēta un difundē uz eļļas fāzi. Visu procesu kopumā var redzēt 1. att.



1. att. Peroksietiķskābes veidošanās uz jonapmaiņas sveķu katalizatora virsmas

Etiķskābes sorbcijas procesu var izteikt ar reakcijas vienādojumu (1.1), ko raksturo sorbcijas ātruma izteiksme (1.2)



$$r_a = k_a \left( C_{AA} C_v - \frac{C_{AAs}}{K_{AA}} \right) \quad (1.2),$$

kur

AA – etiķskābe

AAs – adsorbēta etiķskābe

s – katalizatora aktīvais centrs

$r_a$  – etiķskābes sorbcijas ātrums, mol/(h 100g eļļas)

$C_{AA}$  – etiķskābes koncentrācija, mol/100g eļļas

$C_v$  – katalizatora brīvo aktīvo centru koncentrācija, mol/g katalizatora

$C_{AAs}$  – adsorbētās etiķskābes koncentrācija, mol/100g eļļas

$K_{AA}$  – adsorbcijas procesa līdzsvara konstante, L/mol

$k_a$  – adsorbcijas procesa ātruma konstante, 100g eļļas/mol

Adsorbētās etiķskābes reakciju ar ūdeņraža peroksīdu var izteikt ar reakcijas vienādojumu (1.3), ko raksturo reakcijas ātruma izteiksme (1.4)



$$r_{sr} = k_{sr} \left( C_{AAs} C_{H_2O_2} - \frac{C_{PAs}}{K_s} \right) \quad (1.4),$$

kur

$H_2O_2$  – ūdeņraža peroksīds

PAs – adsorbēta peroksietiķskābe

$H_2O$  – ūdens

$r_{sr}$  – virsmas reakcijas ātrums, mol/(h 100g eļļas)

$C_{AAs}$  – adsorbētās etiķskābes koncentrācija, mol/100g eļļas

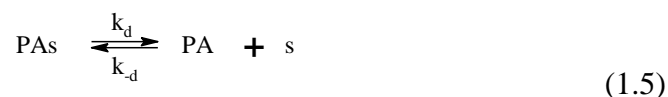
$C_{H_2O_2}$  – ūdeņraža peroksīda koncentrācija, mol 100g eļļas

$C_{PAs}$  – adsorbētās peroksietiķskābes koncentrācija, mol/100g eļļas

$K_s$  – virsmas reakcijas līdzsvara konstante, L/mol

$k_{sr}$  – virsmas reakcijas ātruma konstante, 100g eļļas/mol

Iegūtās adsorbētās peroksietīķskābes desorbcijas procesu var izteikt ar reakcijas vienādojumu (1.5), ko raksturo desorbcijas ātruma izteiksme (1.6)



$$r_d = k_d (C_{PA_s} - C_{PA} C_v K_{PA}) \quad (1.6)$$

,kur

PA – peroksietīķskābe

H<sub>2</sub>O - ūdens

$r_d$  – desorbcijas ātrums, mol/(h 100g eļļas)

$C_{PA}$  – peroksietīķskābes koncentrācija, mol/100g eļļas

$K_{PA}$  – peroksietīķskābes desorbcijas līdzsvara konstante, L/mol

$k_d$  – desorbcijas procesa ātruma konstante, 100g eļļas/mol

Lai būtu iespējams atrisināt dotos vienādojumus, tiek pieņemts, ka adsorbcijas un desorbcijas procesi ir daudzkārt ātrāki par virsmas reakciju. Tādā gadījumā  $k_a$  un  $k_d$  ir ļoti lielas vērtības un

$$\frac{r_a}{k_a} \cong 0 \quad ; \quad \frac{r_d}{k_d} \cong 0$$

Tāpēc ir iespējams izteikt adsorbētās etiķskābes koncentrāciju un adsorbētās peroksietīķskābes koncentrāciju no izteiksmēm (1.2) un (1.6) kā:

$$C_{AA_s} = K_{AA} C_{AA} C_v$$

$$C_{PA_s} = K_{PA} C_{PA} C_v$$

Katalizatora brīvo aktīvo centru koncentrāciju ir iespējams izteikt no kopējās katalizatora aktīvo centru koncentrācijas  $C_t$  (1.7).

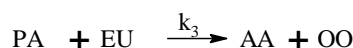
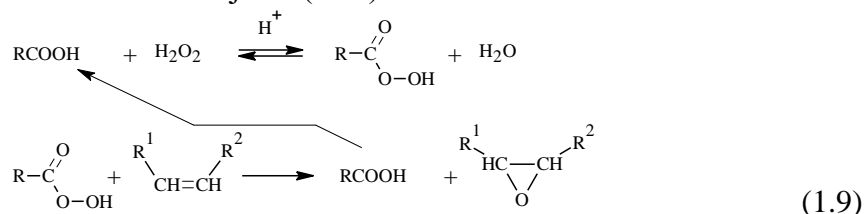
$$C_t = C_v + C_{AA_s} + C_{PA_s} \quad (1.7)$$

Virsmas reakcija ir neatgriezeniska, jo iegūtā peroksietīķskābe tiek aizvadīta no katalizatora virsmas. Tādā gadījumā ievietojot (1.2) un (1.6) vienādojumā (1.4) ir iespējams iegūt reakcijas ātruma izteiksmi peroksietīķskābes iegūšanai (1.8).

$$r_{sr} = \frac{k_{sr} C_t W_k K_{AA} C_{AA} C_{H_2O_2}}{1 + K_{AA} C_{AA} + K_{PA} C_{PA}} \quad (1.8)$$

## 2) Peroksietīķskābes reakcija ar tallu eļļas nepiesātinātajām taukskābēm

Pirmajā posmā iegūtā peroksietīķskābe reaģē ar dubultajām saitēm, veidojot oksirāna gredzenu un izdalot etiķskābi, kas atgriežas reakcijas vidē, lai turpinātu veidot peroksietīķskābi, kamēr ir pieejams ūdeņraža peroksīds. To var izteikt ar reakcijas vienādojumu (1.9), ko raksturo otrās pakāpes ķīmiskās reakcijas ātruma vienādojums (1.10)



$$r_{EU} = -k_3 C_{PA} C_{EU} \quad (1.10)$$

,kur

EU – tallu eļļas dubultās saites

OO – oksirāna gredzens

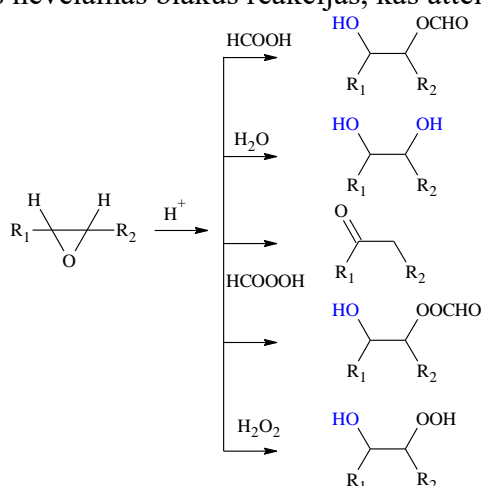
$r_{EU}$  – dubultsaišu konversijas ātrums, mol/(h 100g eļļas)

$C_{EU}$  – dubultsaišu koncentrācija, mol/100g eļļas

$k_3$  – dubultsaišu epoksidācijas ātruma konstante, 100g eļļas/mol

### 3) Oksirāna gredzenu blakus reakcijas

Otrajā posmā iegūtie oksirāna gredzeni ir reaģētspējīgi ar reakcijas vidē esošajiem reaģentiem un notiek vairākas nevēlamas blakus reakcijas, kas attēlotas 2. att.



2. att. Oksirāna gredzenu blakus reakcijas

No šīm blakus reakcijām visbūtiskākās ir oksirāna gredzenu atvēršana ar etiķskābi un oksirāna gredzenu atvēršana ar ūdeni, ko var izteikt ar reakcijas vienādojumu (1.11) un (1.13), ko raksturo otrās pakāpes ķīmiskās reakcijas ātruma vienādojums (1.12) un (1.14)



$$r_{AG} = k_4 C_{OO} C_{AA} \quad (1.12)$$



$$r_G = k_5 C_{OO} C_{H_2O} \quad (1.14)$$

,kur

AG – blakus produkti no oksirāna gredzenu atvēršanas ar etiķskābi

G – blakus produkti no oksirāna gredzenu atvēršanas ar ūdeni

$r_{AG}$  – reakcijas ātrums oksirāna gredzenu atvēršanai ar etiķskābi, mol/(h 100g eļļas)

$r_G$  – reakcijas ātrums oksirāna gredzenu atvēršanai ar ūdeni, mol/(h 100g eļļas)

$C_{OO}$  – oksirāna gredzenu koncentrācija, mol/100g eļļas

$C_{H_2O}$  – ūdens koncentrācija, mol/100g eļļas

$k_4$  – ātruma konstante oksirāna gredzenu atvēršanai ar etiķskābi, 100g eļļas/mol

$k_5$  – ātruma konstante oksirāna gredzenu atvēršanai ar ūdeni, 100g eļļas/mol

Visi minētie procesi notiek vienlaicīgi sintēzes vidē. Tos apvieno nelineāru diferenciālvienādojumu sistēma, kur tiek izteikta katra reaģenta koncentrācijas maiņa procesa laikā (1.15).

$$\begin{aligned}
\frac{d[H_2O_2]}{dt} &= -\frac{k_{sr}C_tW_kK_{AA}C_{AA}C_{H_2O_2}}{1+K_{AA}C_{AA}+K_{PA}C_{PA}} \\
\frac{d[AA]}{dt} &= -\frac{k_{sr}C_tW_kK_{AA}C_{AA}C_{H_2O_2}}{1+K_{AA}C_{AA}+K_{PA}C_{PA}} + k_3C_{PA}C_{EU} - k_4C_{OO}C_{AA} \\
\frac{d[PA]}{dt} &= \frac{k_{sr}C_tW_kK_{AA}C_{AA}C_{H_2O_2}}{1+K_{AA}C_{AA}+K_{PA}C_{PA}} - k_3C_{PA}C_{EU} \\
\frac{d[EU]}{dt} &= -k_3C_{PA}C_{EU} \\
\frac{d[OO]}{dt} &= k_3C_{PA}C_{EU} - k_4C_{OO}C_{AA} - k_5C_{OO}C_{H_2O} \\
\frac{d[H_2O]}{dt} &= \frac{k_{sr}C_tW_kK_{AA}C_{AA}C_{H_2O_2}}{1+K_{AA}C_{AA}+K_{PA}C_{PA}} - k_5C_{OO}C_{H_2O} \\
\frac{d[AG+G]}{dt} &= k_4C_{OO}C_{AA} + k_5C_{OO}C_{H_2O}
\end{aligned}
\tag{1.15}$$

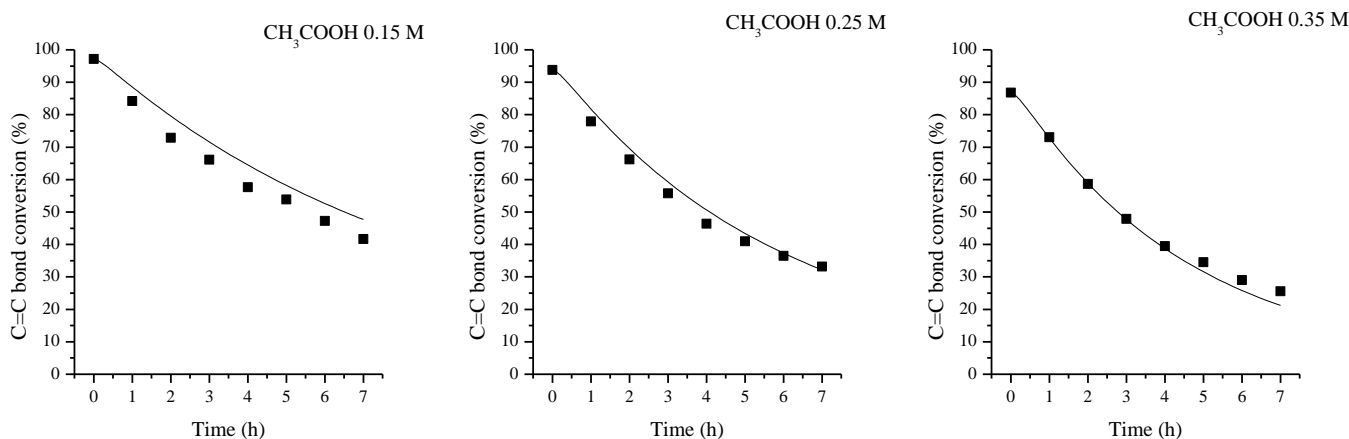
Iegūtā izteiksme raksturo eksperimentāli noteiktos datus dubultsaišu konversijai par oksirāna gredzeniem. Lai noteiktu reakcijas ātruma konstantes un sorbcijas un desorbcijas līdzsvara konstantas:  $k_{sr}C_t$ ;  $k_3$ ;  $k_4$ ;  $k_5$ ;  $K_{PA}$ ;  $K_{AA}$ , ir nepieciešamas atrisināt vienādojumu (1.15). Tas tiek darīts, izmantojot ceturtais pakāpes Runge-Kuta metodi. Iegūtās konstantes tiek optimizētas pēc Levenberg-Marquardt algoritma, lai iegūtu atbilstību eksperimentālajiem datiem. Veicot optimizāciju, tika iegūtas reakcijas ātruma konstantes, kas redzamas 1.1. tabulā.

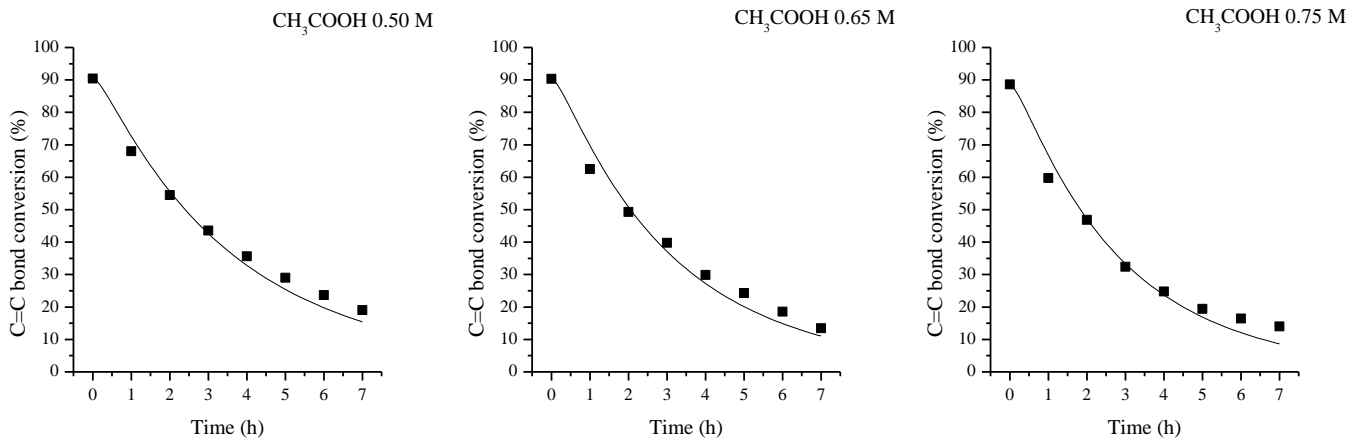
1.1.tabula

Reakcijas ātruma konstantes tallu eļļas epoksidācijai ar jonapmaiņas sveķiem

Konstante		Mērvienība	Vērtība
$k_{sr}C_t$	Virsmas reakcija	mol(s)/(s·g(cat))	1.08
$k_3$	C=C konversija	100g oil /(s·mol)	1.50
$k_4$	oksidāna gredzenu atvēršana ar AA	100g oil /(s·mol)	0.99
$k_5$	oksidāna gredzenu atvēršana ar H <sub>2</sub> O	100g oil /(s·mol)	0.032
$K_{PA}$	peroksietilskābes desorbcijas līdzsvara konstante	mol/L	49.99
$K_{AA}$	etiķskābes desorbcijas līdzsvara konstante	mol/L	0.80

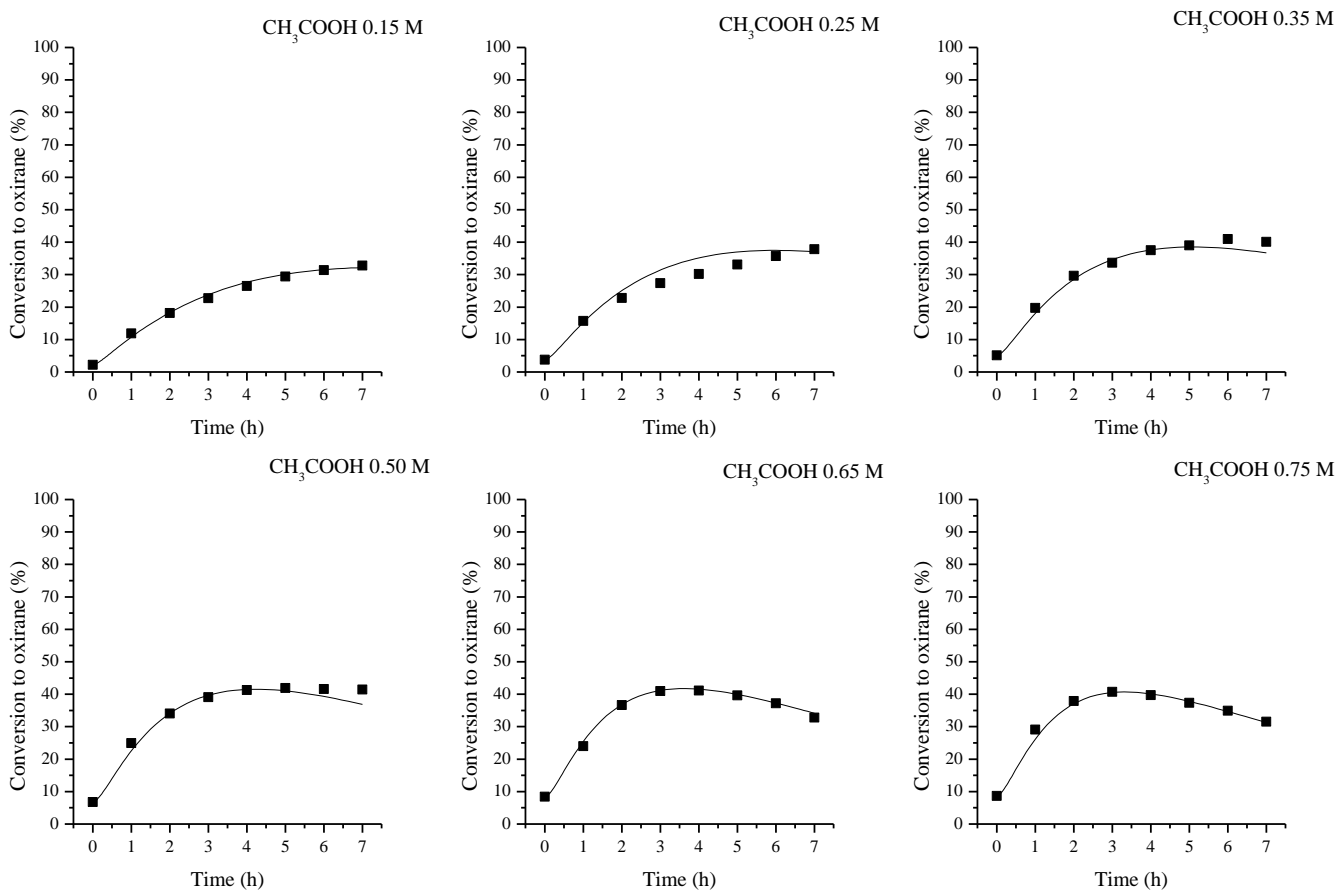
Dubultsaišu konversijas eksperimentālie dati un aprēķinātais matemātiskais procesa modelis ir salīdzināts 3. att. pie dažādās sākotnējās etiķskābes koncentrācijas procesa sākumā (0.15-0.75 moli pret 1 molu C=C).





**3. att.** Relatīvā dubultsaišu konversija atkarībā no sintēzes laika pie dažādām etiķskābes koncentrācijām.

Oksirāna gredzenu ievadīšanas eksperimentālie dati un aprēķinātais matemātiskais procesa modelis ir salīdzināts 4. att. pie dažādas sākotnējās etiķskābes koncentrācijas procesa sākumā (0.15-0.75 moli pret 1 molu C=C).



**4. att.** Relatīvā oksirāna gredzenu konversija atkarībā no sintēzes laika pie dažādām etiķskābes koncentrācijām.

Izstrādātais matemātiskais modelis tiks izmantots, lai optimizētu tallu eļļas epoksidācija procesus, lai piemeklētu sintēzes reakcijas apstākļus ar visaugtāko oksirāna gredzenu konversijas iznākumu. Šobrīd maksimālā relatīvā oksirāna gredzenu konversija ir 41.9 % no teorētiski iespējamā, jo skābā reakcijas vide katalizē nevēlamās oksirāna gredzenu atvēršanās blakusreakcijas.

**Projekta īstenošanas vieta –**  
**Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas Institūts (LV KĶI),**  
Dzērbenes iela 27, Rīga, LV-1006 (<http://www.kki.lv>, [koks@edi.lv](mailto:koks@edi.lv)).

**Plānotais kopējais projekta īstenošanas ilgums – 36 mēneši.**  
**Projekta zinātniskais vadītājs: Dr.Sc.Ing. Uģis Cābulis ([cabulis@edi.lv](mailto:cabulis@edi.lv)).**  
**Projekts uzsākts: 02.01.2017.**  
**Pārskats sagatavots: 28.09.2017.**