



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 01.10.2017. – 31.12.2017.

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.

Ir piemeklēti apstākļi no bērza skaidām iegūtas celulozes balināšanai. Ar skābās hidrolīzes metodi tiek iegūta nanoceluloze no bērzu skaidu celulozes.

Izvēlēts optimāls celulozes oksidēšanas ar amonija persulfātu režīms – 4 h, 70°C. Tiek pētīta oksidēšanas reakcijas apstākļu ietekme uz iegūtās oksidētās celulozes īpašībām, noteikts masas daļas iznākums pēc reakcijas, šķiedru destruktijas pakāpe gan izmantojot mikroskopiskas metodes, gan nosakot oksidēto šķiedru izmērus. Tiek veikta oksidētās celulozes virsmas funkcionālo grupu identifikācija un kvantificēšana, izmantojot FTIR un konduktometriskās titrimērijas metodes.

Tiek turpināta oksidētās celulozes mehāniskās apstrādes metodes optimizācija ar mērķi iegūt celulozes nanofibrillas ar maksimālu mazu diametru un vienmērīgu šī izmēra izkliedi paraugā.

Analizējot AFM attēlus, konstatēts, ka, atkarība no izmantotās metodes, ir iegūtas nanocelulozes kristālu un fibrillu forma. Tiek veikta nanocelulozes izmēru noteikšanas metodes optimizēšana, uzlabojot paraugu sagatavošanas metodiku AFM mikroskopijai un piemeklējot izmēru noteikšanas programmas specifiskos parametrus.

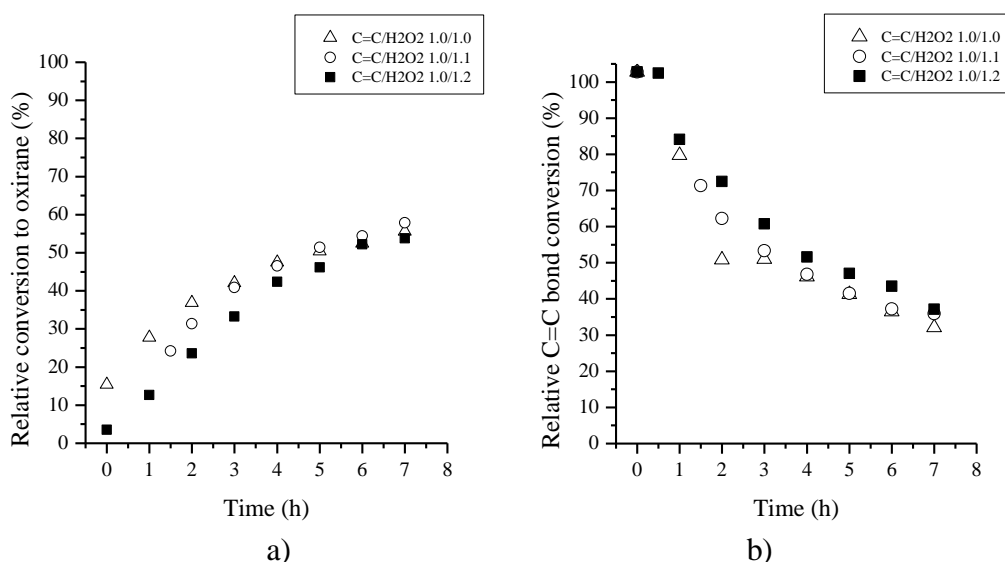
Lai salīdzinātu ar divām metodēm iegūtās nanocelulozes īpašības, kā arī tās ietekme uz polimēra matricas mehāniskajām īpašībām, tā tika ievadīta ūdenī šķīstoša polimēra matricā dažādās koncentrācijas (1-7%). Tika noteikts un salīdzināts nanoceluložu pildījuma efekts uz iegūtā kompozītmateriāla mehāniskajām īpašībām.

Biopoliolu sintēze.

Ir veikta tallu eļļas epoksidācija izmantojot jaunu un inovatīvu heterogēnās fāzes katalizatoru: uz cietās fāzes absorbētu *Lipase* enzīmu. Dotais katalizators ir rūpnieciski ražots produkts Novozym 435, ko ražo Novozymes A/S, Dānija. Šis katalizators tiek izmantots dažādos procesos, tostarp ķīmiskajā sintēzē. Pārskata periodā tika pārbaudīta Novozym 435 katalizatora ietekme uz tallu eļļas epoksidācijas kinētiku ar mērķi iegūt epoksidētas tallu eļļas produktu ar pēc iespējas augstāku oksirāna saturu.

Veiktas trīs sintēzes pie dažādām tallu eļļas C=C dubultsaišu un ūdeņraža peroksīda molārām attiecībām (1,0 pret 1,0; 1,1 un 1,2), trīs sintēzes pie dažādiem katalizatora Novozym 435 proc. daudzumiem (1,5; 3 un 4,5 %), kā arī 5 sintēzes pie dažādām H₂O₂ koncentrācijām (15; 20; 20 atkārtoti; 25 un 30%). Tallu eļļas epoksidācija tika veikta 250 ml kolbā, kas aprīkota ar mehānisko maisītāju (maisīšanas ātrums 400 rpm.) un atces dzesinātāju, termostatējot to 40 °C temperatūrā.

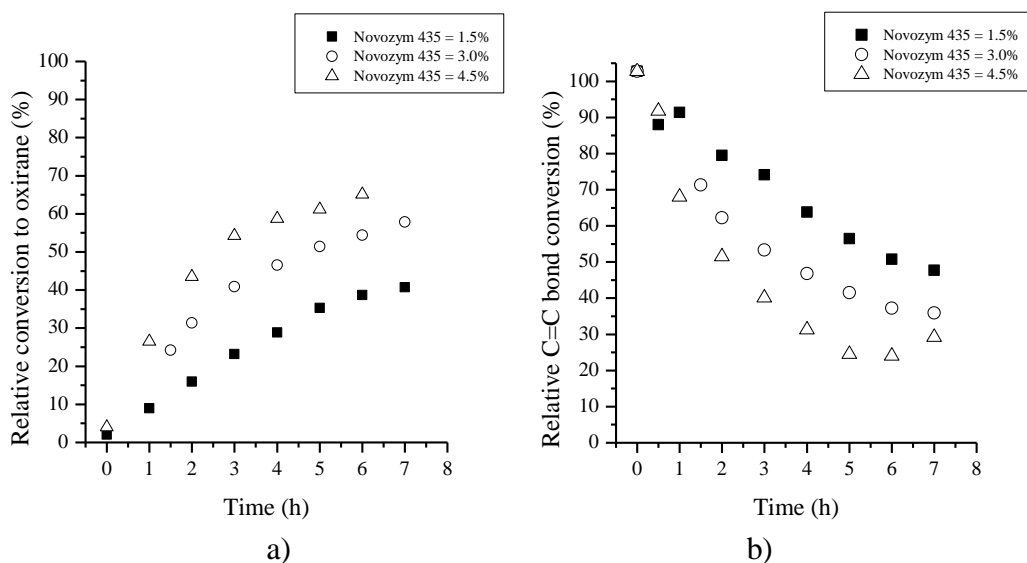
Literatūras izpēte liek secināt, ka paaugstināta ūdeņraža peroksīda koncentrācija var samazināt enzīma aktivitāti. Eksperimentāli iegūtie dati liecina, ka pie dubultsaišu un peroksīda attiecībām 1,0-1,2 un 3% Novozym 435 katalizatora aktivitātes samazinājums nav būtisks. Tālākiem pētījumiem kā pamatparametri tika izvēlēti 1,0/1,1 (C=C/H₂O₂) reaģentu molārā attiecība. Dubultsaišu un ūdeņraža peroksīda molāro attiecību ietekme uz tallu eļļas epoksidācijas procesu ir attēlotas 1. att.



1. att. Ūdeņraža peroksīda un C=C dubultsaišu attiecības ietekme uz tallu eļļas epoksidāciju; a) relatīvā konversija uz oksirāna grupām, b) relatīvā C=C dubultsaišu konversija

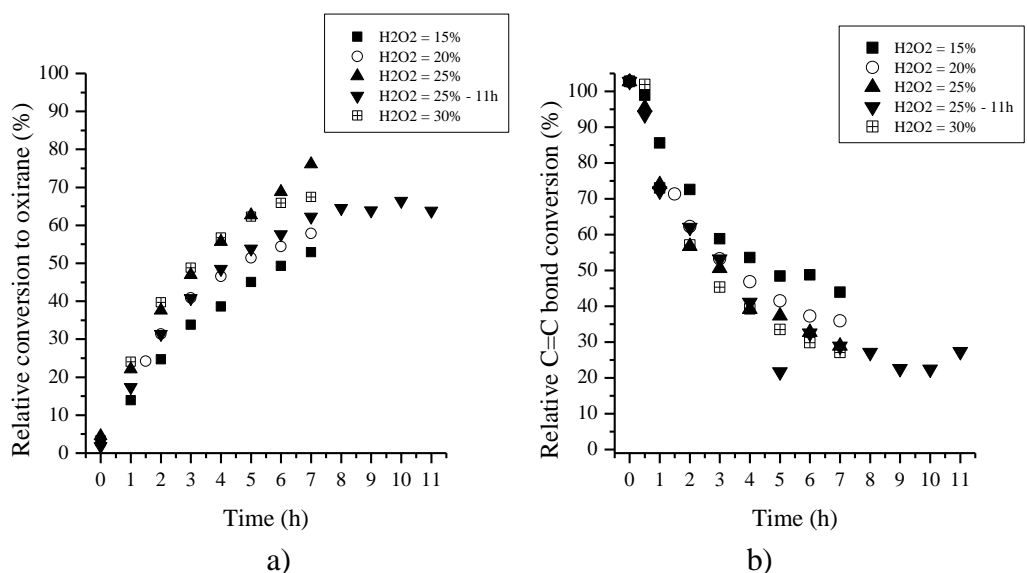
Tika novērtēta katalizatora koncentrācijas ietekme uz tallu eļļas epoksidāciju – jo augstāka Novozym 435 koncentrācija, jo augstāka C=C dubultsaišu konversija uz oksirāna grupām. Maksimālā konversija uz oksirāna grupām – 65,1% no teorētiski iespējamā tika

sasniegta pie 4.,5 % Novozym katalizatora daudzuma. Eksperimentālās epoksidācijas kinētikas līknes atkarībā no Novozym 435 koncentrācijas ir redzamas 2. att.



2. att. Novozym 435 katalizatora koncentrācijas ietekme uz tallu eļļas epoksidāciju; a) relatīvā konversija uz oksirāna grupu, b) relatīvā dubultsaišu konversija

Tika novērtēta H_2O_2 koncentrācijas ietekme uz tallu eļļas epoksidāciju – jo augstāka H_2O_2 koncentrācija, jo augstāka C=C dubultsaišu konversija uz oksirāna grupām. Pie atkārtotas 25% H_2O_2 sintēzes netika iegūti salīdzināmi rezultāti ar iepriekš sintezēto. Dotie dati vēl tiek apstrādāti, lai novērtētu nesakrītību iemeslus. Eksperimentālās epoksidācijas kinētikas līknes atkarībā no izmantotā ūdeņraža peroksīda koncentrācijas ir redzamas 3. att.



2. att. Ūdeņraža peroksīda koncentrācijas ietekme uz tallu eļļas epoksidāciju; a) relatīvā konversija uz oksirāna grupu, b) relatīvā dubultsaišu konversija

Novozym 435 katalizators ir ļoti efektīva alternatīva Amberlite IR 120 jonapmaiņas sveķu katalizatoram. Ir vairāki būtiski faktori, kas ļauj iegūt labai draudzīgāku produktu. Pirmkārt, epoksidācija notiek pie zemākas temperatūras 40 °C pret 60 °C, kas padara procesu

energoefektīvāku. Otrkārt, tallu eļļas epoksidācijai nav nepieciešama etiķskābe peroksiskābes iegūšanai. Tallu eļļas sastāvā esošās taukskābes tiek izmantotas par skābekļa nesēju dubultsaišu oksidēšanai. Tas nebija iespējams pie Amberlite IR 120 jonapmaiņas sveķu katalizatora. Visbūtiskākā atšķirība ir iegūtā konversija uz oksirānu, kas ir par 23,2% augstāka: 65,1% pret 41,9 %, ja salīdzina ar Amberlite IR 120 katalizatoru.

Enzimātiskais katalizators Novozym 435 ir interesanta alternatīva izstrādātajam tallu eļļas epoksidācijas procesam, bet šīs metodes plašākai izmantošanai ir jāveic papildus pētījumi, kas nav paredzēti dotajā projektā. Ir jānosaka Novozym 435 katalizatora stabilitāte pie atkārtotas tā izmantošanas, jo tas var degradēties sintēzes procesā. Tika novērots, ka Novozym 435 katalizators nav mehāniski stabils, tas tiek bojāts pie mehāniskas sintēzes maisīšanas. Līdz ar to šis katalizators nav izmantojams augstākas TRL pakāpes procesos. Iespējams, ir jāmaina sintēzes maisīšanas veids (ultraskaņa, nepārtrauktas darbības reaktors vai cits). Tirgū ir pieejami citi *Lipase* katalizatora veidi, kurus varētu izmantot tallu eļļas epoksidācijas procesā. Novozym 435 ir ļoti dārgs produkts, tā izmantošana rūpnieciskos procesos būtu jāpamato ar inženiertehnisko un ekonomisko aprēķinu, kas nav paredzēts dotajā projektā.

Projekta īstenošanas vieta –

Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas Institūts (LV KĶI),
Dzērbenes iela 27, Rīga, LV-1006 (<http://www.kki.lv>, koks@edi.lv).

Plānotais kopējais projekta īstenošanas ilgums – 36 mēneši.

Projekta zinātniskais vadītājs: Dr.Sc.Ing. Uģis Cābulis (cabulis@edi.lv).

Projekts uzsākts: 02.01.2017.

Pārskats sagatavots: 27.12.2017.