



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

30.11.2021.

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 01.09.2021. līdz 30.11.2021.** partneri strādāja pie 1.2., 2.1., 2.2., 2.3., 3.1., 3.2. un 3.3. un 7. aktivitātēm. Paveikti šādi darbi:

1.2. Kokskaidu presēšanas tehnoloģijas izstrāde no lignocelulozes frakcijas

Pēc 1.1. D.P., 2.D.P. un 3.D.P. rezultātu apkopošanas, kur izvērtēta dažādu šķīdinātāju ietekme uz poliolu un plātņu īpašībām, pilno faktoru eksperimentu pētījumiem tika izvēlēti sekojoši parametri: **1. Konstantie:** Izejviela - Etanolā iegūtais suberīnskābju atlikums; Presēšanas spiediens – 3,5 MPa. **2. Mainīgie:** Presēšanas temperatūra – $230 \pm 20^\circ\text{C}$; Saistvielas saturs - $30 \pm 10\%$ a.s.m.; Presēšanas ilgums - 5 ± 3 min. Ir izmēģinātas saistvielas raksturošanas metodes, lai noteiktu presēšanas temperatūras robežas, kā arī skaidu plātņu fizikāli-mehānisko īpašību testēšanas metodes, lai noteiktu robežas saistvielas saturam plātnēs. Ir uzsākta optimālās plātņu presēšanas tehnoloģijas izstrāde, izmantojot pilno faktoru eksperimentu pētījumus. Eksperimentālais plāns sastādīts, eksperimenti veikti, šobrīd tiek iegūti un apkopoti pēdējie rezultāti, lai 31.12.2021. varētu pabeigt aktivitāti un sagatavot ekoloģiskas skaidu plātnes prototipu un tā iegūšanas tehnoloģijas prototipu.

2.1. Depolimerizācijas un izdalīšanas parametru optimizācija

Lai varētu veikt suberīnskābju īpašību optimizāciju, piemērojot tās poliolu ražošanai, izmantojot pilno faktoru eksperimentālās plānošanas metodi, bija jāsamazina mainīgo lielumu skaits. Iepriekš tika izvēlēts etanols kā depolimerizācijas šķīdinātājs, jo iegūtajām suberīnskābēm bija visaugstākais iznākums, sauses saturs, epoksi grupu saturs, skābes skaitļa un pārziapošanas skaitļa vērtība un šķīdība DMSO. Taču 3.D.P. rezultāti parādīja, ka iepriekš izvēlētais eksperimentu robežas bija pārāk šauras un poliolu raksturojas ar paaugstinātu viskozitāti. Tādēļ 2.2. D.P. ietvaros veica papildus suberīnskābju modificēšanu un frakcionēšanu, izmēģinot augstākus pH un tanīnu izgulsnēšanu, lai izvēlētos galīgos parametrus pilno faktoru eksperimentiem. Pēc šo parametru pārbaudes tiks eksperimentēts ar depolimerizācijas iegūšanas apstākļiem (sārma koncentrācija un depolimerizācijas temperatūra).

2.2. Suberīnskābju pielāgošana poliola sintēzei, izmantojot modifikāciju un frakcionēšanu

Rezultāti 2.1. un 2.3. D.P. parādīja, ka, mainot depolimerizācijas un žāvēšanas apstākļus, ir iespējams frakcionēt suberīnskābes. GC/MS un GPC parādīja, ka šīs izmaiņas saistāmas ar brīviem monomēriem. Izgulsnējot suberīnskābes pie pH1 un žāvējot pie paaugstinātas temperatūras, vēra ņemami palielinās hidroksiskābju saturs, ja salīdzina ar augstāku pH un zemāku žāvēšanas temperatūru. Taču, izgatavojot poliolus 3.D.P., atšķirības starp paraugiem vairs nebija tik izteiktas un iegūtajiem polioliem bija paaugstināta viskozitāte.

Tādēļ tika veikti papildus suberīnskābju frakcionēšanas eksperimenti pie paaugstināta pH un izmēģināta tanīnu izgulsnēšanas metodika. Pēc GC/MS un GPC analizēm secināts, ka frakcionētajām suberīnskābēm mazmolekulārās frakcijas saturs ir paaugstinājies vairāk kā 2 reizes, salīdzinot ar iepriekšējiem mēģinājumiem. Atkarībā no 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. D.P. iegūto suberīnskābju identifikāciju un raksturošanu, tika izmantotas iepriekš izvēlētās analīzes metodes, kā arī izstrādātas oriģinālas metodes, lai noteiktu pārziapošanas un hidroksilskaitļa vērtību, izmantojot potenciometriskās titrēšanas metodes. 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 iegādātas dažādu taukskābju grupu standartvielas, ar kurām precīzāk identificēt dažādu monomēru attiecību suberīnskābju paraugos. Izmantojot gēla caurspiešanas hromatogrāfiju (GPC) secināts, ka iepriekšējiem paraugiem ir paaugstināts lielmolekulāro frakciju saturs, tādēļ bija jāveic papildus frakcionēšanas eksperimenti, lai pārbaudītu, vai tam ir kāda ietekme.

3.1. Poliola sintēzes metodes izstrāde, veicot karboksilgrupu ķīmisko apstrādi

Tika veikta suberīnskābju frakciju, kas depolimerizēta etanola vidē, funkcionalizēšana, izmantoja karboksilgrupu esterifikācijas reakciju ar dietanolamīnu (DEOA), pie dažādām suberīnskābju un DEOA attiecībām, ar mērķi iegūt polioli, kas būtu piemērots poliuretāna putuplastu materiālu iegūšanai. Iegūtie polioli tika analizēti ar iepriekš izstrādātajām titrēšanas metodēm, galvenokārt izmantojot potenciometrisko titrēšanu. Iegūtie rezultāti norāda, ka suberīnskābēm ir potenciāls poliuretāna putuplasta materiāla iegūšanā. Tālāku šo suberīnskābju frakciju ķīmisko modificēšanu, kas depolimerizēta etanola vidē, veica ar trietanolamīnu (TEOA), variējot molārās attiecības, katalizatorus un sintēzes norises laiku ar mērķi iegūt polioli, kura viskozitāte, funkcionalitāte, molekulārā masa un hidroksilskaitlis ir piemērots, lai iegūtu poliuretāna materiālu.

3.2. Poliola sintēzes metodes izstrāde, veicot oksirāna gredzena ķīmisko apstrādi

Suberīnskābju frakcijā, kas tika depolimerizēta etanola vidē, tika konstatētas epoksigrupas. Oksirāna gredzenu atvēršana tika veikta ar dieteilēnglikolu (DEG) un, lai samazinātu iegūtā poliola viskozitāti, tas tālāk tika modificēts ar propilēnkarbonātu, katalizatora klātbūtnē, tiešās oksialkilēšanas reakcijā. Reakcijas tika veiktas dažādās attiecībās, pie dažādām temperatūrām, kā arī tika variēts sintēzes laiks. Iegūtie polioli tika analizēti ar iepriekš izstrādātajām titrēšanas metodēm, galvenokārt izmantojot potenciometrisko titrēšanu. Iegūtie rezultāti norāda, ka suberīnskābēm ir potenciāls poliuretāna putuplasta materiāla iegūšanā. Tālāku šo suberīnskābju frakciju ķīmisko modificēšanu, kas depolimerizēta etanola vidē, veiks ar dietanolamīnu (DEOA), variējot molārās attiecības un sintēzes norises laiku ar mērķi iegūt polioli, kura viskozitāte, funkcionalitāte, molekulārā masa un hidroksilskaitlis būs piemēroti, lai iegūtu poliuretāna materiālu.

3.3. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola struktūras analīze

Suberīnskābju frakcijas, kas iegūtas etanola vidē, tika izmantotas polioliu sintēzei. 3.1. un 3.2. DP. Iegūtie polioli tika raksturoti, nosakot OH skaitli, pārziapošanas skaitli, skābes skaitli, mitruma saturu un viskozitāti. Polioliu vidējo molekulmasu, molekulmasas sadalījumu, kā arī funkcionalitāti apstiprināja ar gēla caurspiešanas hromatogrāfiju (GPC). Polioliu ķīmisko

saišu veidus noteica, izmantojot Furjē transformācijas infrasarkano (FTIR) spektroskopiju. Poliolu ķīmiskās struktūras izmaiņas sintēzes laikā tika uzraudzītas, izmantojot FTIR spektroskopiju un ar 2. DP izstrādātām titrimetriskām metodēm.

7.2. Publikāciju izstrāde un iesniegšana resursos ar augstu citēšanas indeksu

Tika sagatavota un 19.10.2021. iesniegta publikācija “Suberinic acids as a potential feedstock for polyolsynthesis: separation and characterization” žurnālā ar augstu citēšanas indeksu Polymers (IF 4.329) Special Issue "Advanced Cellular Polymers". Ir jau saņemtas recenzijas, uzdotajiem jautājumiem ir atbildēts un veikti atbilstoši uzlabojumi, un izlabotais raksts iesniegts vēlreiz 26.11.2021.

7.3. Dalība konferencēs

Zinātniskā asistente Daniela Godiņa piedalījās starptautiskajā konferencē ar nosaukumu “International Conference on Renewable Resources & Biorefineries”, kas norisinājās Portugālē, Aveiro no 6. līdz 8. septembrim. Stenda referāts ar nosaukumu “Characterisation of suberinic acids and their potential in bio-polyol synthesis”, autori - Daniela Godina, R. Makars, J. Rizhikovs, A. Paze, A. Abolins, M. Kirpluks).