



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

31.08.2021.

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 01.06.2021. līdz 31.08.2021.** 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

Aktivitāte tika pabeigta. Nofiltrētā lignocelulozes frakcija kopā ar suberīnskābju atlikumiem, kas atlikusi pēc 2.D.P. 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 pabeigti priekšmēģinājumi ar suberīnskābju atlikumiem pie dažādiem šķīdinātājiem un ar dažādiem presēšanas parametriem. Lai gan metanola saistvielai bija viena no augstākajām skābes skaitļa vērtībām, tas visdrīzāk nebija noteicošais faktors iegūto kompozītu īpašībām un tās bija vissliktākās. Kas, visticamāk, izskaidrojams ar zemo atlikuma parauga šķīdību DMSO, kas nozīmē, ka vai nu tur bija par maz suberīnskābes atlikumā, vai arī šī saistviela jau ir daļēji sapolimerizējusies žāvēšanas procesa laikā. Rezumējot iegūtos datus, visperspektīvākās depolimerizācijas vides, lai iegūtu saistvielas skaidu plātņu kompozītu presēšanai, ir etanolā un izopropanolā. No tehnoloģijas viedokļa etanola saistvielas iegūšanas procesā radās mazāk sarežģītumu un bija augstāks iznākums. Savukārt, dzesējot izopropanola depolimerizātu, notika strauja komponentu izgulsnēšanās masā, kas attiecīgi stipri samazināja suberīnskābju iznākumu poliolu iegūšanai. DSC un TGA analīzes lielas izmaiņas starp šķīdinātājiem neuzrāda, ja neskaita, ka ar metanolu iegūtās suberīnskābes ir vairāk sapolimerizējušās pēc žāvēšanas. Tādēļ turpmākajos eksperimentos tiks veikta saistvielas iegūšana etanola vidē un 1.2. aktivitātē tiks veikts pilno faktoru eksperiments iegūtajai saistvielai, lai varētu iegūt kompozītus ar optimālām īpašībām. TGA analīzēs ar etanolā iegūtu saistvielu secināts, ka, pārsniedzot 230 °C temperatūru, notiek straujāks masas zudums. Tas varētu būt saistīts gan ar suberīnskābju savstarpējām kondensācijas reakcijām, gan ar hemiceluložu un celulozes sadalīšanās reakcijām pie 260–280 °C. Savukārt DSC analīzes parādīja, ka, paaugstinoties sildīšanas beigu temperatūrai, kristalizācijas josla ar maksimumu pie 55 °C sarūk un praktiski nav novērojama, ja sildīšanas beigu temperatūra sasniedza 270 °C un 300 °C. Šobrīd 1.1. aktivitāte ir pabeigta un rezultāti ir apkopoti testēšanas pārskatā latviešu un angļu valodās.

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 plātņu īpašībām, pilno faktoru eksperimentu pētījumiem ir 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 skaidru plātņu fizikāli-mehānisko īpašību testēšanas metodes, lai noteiktu robežas saistvielas saturam plātnēs. Tādēļ turpmāk optimālās plātņu presēšanas tehnoloģijas izstrāde notiks 1.2. aktivitātes ietvaros, izmantojot pilno faktoru eksperimentu pētījumus.

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. Tādēļ 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. Liofilizētiem paraugiem uzrādījās 2 reizes augstāks skābes skaitlis, taču 2 reizes zemāks pārziapošanās skaitlis (EtOH un MeOH gadījumā). Ar etanolu iegūtajām suberīnskābēm bija visaugstākais iznākums, sausnes saturs, epoksi grupu saturs, skābes skaitļa un pārziapošanās skaitļa vērtība un šķīdība DMSO. Tādēļ no depolimerizācijas procesa skatu punkta, vislabākais šķīdinātājs suberīnskābju iegūšanai ir etanols. Taču 3.D.P. rezultāti parādīs, kādi parametri ietekmē poliolu īpašības un tos izvēlēsies 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. sadaļā parāda, 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, vērā ņemami palielinās hidroksiskābju saturs, ja salīdzina ar augstāku pH un zemāku žāvēšanas temperatūru. Tas nozīmē, ka depolimerizācijas laikā tās ir atdalītas no suberīna makromolekulas. Novērots arī, ka ievērojams daudzums suberīna netiek depolimerizēts līdz galam, kas jāizvērtē pēc poliolu iegūšanas 3.D.P. Tad varēs galīgi secināt, kurš šķīdinātājs ir piemērotāks suberīnskābju iegūšanai poliolu sintēzes vajadzībām. Atkarībā no sākotnējiem rezultātiem 3.D.P. izvēlēsies piemērotākos apstākļus turpmākiem pētījumiem. Pēc GC/MS un GPC analīzēm secināts, ka pēc suberīnskābju sastāva ir diezgan ievērojamas atšķirības starp paskābināšanas pH un žāvēšanas temperatūru, lai arī ķīmiskās īpašības lielas izmaiņas neuzrādīja. GC/MS analīzes uzrādīja, ka pie zemāka pH un augstākas temperatūras notiek dziļāka depolimerizācija un ir vairāk hidroksiskābes paraugā. Savukārt GPC analīzes parādīja, ka visiem paraugiem dominē zemākā MM frakcija (<1300 Da) robežās no 68% (pH5) līdz 77% (pH1).

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 pārziapošanās un hidroksilskaitļa vērtību, izmantojot potenciometriskās tritrēšanas 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 noteiktas pieejamās dažādu taukskābju grupu standartvielas, kuras palīdzēs precīzāk identificēt dažādu monomēru attiecību suberīnskābju paraugos, kas tiks veikts nākamajā etapā. Salīdzinot liofilizētos paraugus ar paaugstinātā temperatūrā žāvētajiem paraugiem, novēro, ka liofilizētajos paraugos ir ievērojami lielāks hidroksiskābju relatīvais saturs. Iespējams, ka suberīnskābju paraugus apstrādājot paaugstinātā temperatūrā, noris hidroksiskābju

destrukcija, kopolimerizācija, kā rezultātā samazinās to relatīvais saturs paraugā. Pie pH1, palielinot suberīnskābju žāvēšanas temperatūru, palielinās hidroksiskābju relatīvais daudzums, pie pH3 un pH5 novēro pretējo. Palielinot temperatūru un arī pH vērtību diskābju relatīvais saturs stipri nemainās, bet ar tendenci, ka, palielinoties izgulsnēšanas pH, palielinās diskābju saturs (pH1-18,5%=> pH3-21,7%=> pH5-22,2%). 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 saturs starp paraugiem ir relatīvi līdzīgs, bet ar etanolu novēro lielāku alkānskābju un alkān-1-olu savienojumu relatīvo saturu bet aromātisko savienojumu relatīvais saturs vislielākais ir no metanola iegūtā paraugā.

3.1. Poliola sintēzes metodes izstrāde, veicot karboksilgrupu ķīmisko apstrādi

Suberīnskābju frakciju funkcionalizēšana, izmantojot karboksilgrupu esterifikācijas reakciju ar dietilēnglikolu, pie dažādām suberīnskābju un dietilēnglikola (DEG) attiecībām, ar mērķi iegūt poliolu, rezultējās ar iegūto poliolu palielinātu viskozitāti (>50000 mPa*s). Tādēļ tālākai suberīnskābju frakciju ķīmiskai modificēšanai tiks izvēlēti citi reaģenti. Suberīnskābju frakcijās, kas tika depolimerizētas metanola, etanola, izopropanola un butanola vidē, tika konstatētas karboksilgrupas. Tika izstrādātas potenciometriskās un krāsu titrimetriskās salīdzināšanas metodes, analizējot dažādas suberīnskābju frakcijas, kas depolimerizētas dažādās šķīdinātāju vidēs. 2. DP ietvaros veiktās analīzes metodes, kas raksturo dažādās suberīnskābju frakcijas, kas iegūtas depolimerizējot tās dažādos šķīdinātājos, apstiprina, ka ķīmiskā modificēšana ar mērķi iegūt poliolus ar funkcionalitāti >2 ir iespējama. Tālāku šo suberīnskābju frakciju ķīmisko modificēšanu veica ar dietanolamīnu (DEOA) variējot molārās attiecības, katalizatorus un sintēzes norises laiku ar mērķi iegūt poliolus, kura viskozitāte, funkcionalitāte, molekulārā masa un hidroksilskaitlis ir piemērots poliuretānu iegūšanai.

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

Suberīnskābju frakcijās, kas tika depolimerizētas metanola, etanola, izopropanola un butanola vidē, tika konstatētas epoksigrupas. Tika izstrādātas potenciometriskās un krāsu titrimetriskās salīdzināšanas metodes, analizējot dažādas suberīnskābju frakcijas, kas depolimerizētas dažādās šķīdinātāju vidēs. 2. DP ietvaros veiktās analīzes metodes, kas raksturo dažādās suberīnskābju frakcijas, kas iegūtas depolimerizējot tās dažādos šķīdinātājos, apstiprina, ka ķīmiskā modificēšana ar mērķi iegūt poliolus ar funkcionalitāti >2 ir iespējama, jo tajās tika konstatētas epoksigrupas, kā arī hidroksilgrupas, kas jau ir suberīnskābju ķīmiskajā struktūrā. Tālāku suberīnskābju frakciju ķīmisko modificēšanu veica tiešās oksialkilēšanas reakcijā starp izejvielu un propilēnkarbonātu katalizatora klātbūtnē dažādās attiecībās, temperatūrās un variējot sintēzes laiku. Tika atrasta optimālākā attiecība starp suberīnskābju frakciju un propilēnkarbonātu, kas ir 1:6. Sintēzei piemērota temperatūra ir 190-200 °C un sintēzes laiks variē no 2 līdz 4 stundām atkarībā no tā, kādā šķīdinātāja vidē tiek depolimerizētas suberīnskābju frakcijas. Pēc tiešās oksialkilēšanas reakcijas tika secināts, ka vispiemērotākais šķīdinātājs, kurā ir depolimerizētas suberīnskābju frakcijas, ir etanols, jo no šī šķīdinātāja iegūtie polioli bija vieglāk funkcionalizējami. Līdz ar to sintēzei bija nepieciešams īsāks laiks ~2 h, kā arī iegūtais poliols ir ar atbilstošu hidroksilskaitli, zemu mitruma saturu, kā arī viszemāko viskozitāti, kas atvieglos to iestrādāšanu poliuretānu (PU) putuplastu receptūrās.

3.3. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola struktūras analīze

2. D.P secināts, ka pie zemāka pH ir lielāks sausnes saturs, tās vieglāk filtrējās, kā arī žāvēšanas temperatūras pozitīvā iedarbība ļauj plašāk variēt ar iegūšanas apstākļiem un krietni samazināt izgatavošanas laiku. Tādēļ poliolu iegūšana izmēģināta pie pH1 un pH5 pie žāvēšanas temperatūras 130 °C. Ir sagatavotas suberīnskābju frakcijas, kas tika depolimerizētas metanola, etanola, izopropanola un butanola vidē, kurās ir gan paaugstināts karboksilgrupu daudzums, gan epoksigrupu daudzums. Šīs

suberīnskābju frakcijas tika izmantotas poliolu sintēzei, savukārt iegūtie polioli tika raksturoti, nosakot OH skaitli, skābes skaitli, mitruma saturu un viskozitāti. Poliolu vidējo molekulasmasu, molekulasmasas sadalījumu, kā arī funkcionalitāti apstiprinās ar gēla caurspiešanas hromatogrāfiju (GPC). Poliolu ķīmisko saišu veidus noteica, izmantojot Furjē transformācijas infrasarkanā (FTIR) spektroskopiju. Poliolu ķīmiskās struktūras izmaiņas sintēzes laikā tika uzraudzītas, izmantojot FTIR spektroskopiju un ar 2. DP izstrādātām titrimetriskām metodēm.