

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**POLIMĒRMATERIĀLU IEGŪŠANA MAIKLA
NUKLEOFILĀS PIEVIENOŠANAS REAKCIJĀ NO
RAPŠU EĻĻAS SINTEZĒTIEM BIO-POLIOLIEM**

BAKALaura DARBS

Autors: **Dārta Līna Eihe**

Studenta apliecības Nr.: de20008

Darba vadītājs: *Mg. chem.*, Arnis Āboliņš

RĪGA

2023

ANOTĀCIJA

Polimērmateriālu iegūšana Maikla nukleofilās pievienošanas reakcijā no rapšu eļļas sintezētiem bio-polioliem. Eihe D. L., zinātniskais vadītājs mg. chem, Āboliņš A. Bakalaura darbs, 44 lappuses, 35 attēli, 4 tabulas, 30 literatūras avoti, 1 pielikums. Latviešu valodā.

Darbā ir veikta monolītu ieguve Maikla nukleofilās pievienošanas reakcijā, izmantojot no rapšu eļļas iegūtus dažādas funkcionalitātes poliolus. Epoksidācijas reakcijā ieguva epoksidētu rapšu eļļu, no kuras tālāk sintezēja poliolus, izmantojot metanolu (MeOH), dietilēnglikolu (DEG), 1,4-butāndiolu (BD) un trimetilolpropānu (TMP). Transesterificēšanas reakcijā ar terc-butil acetoacetātu no bio-polioliem ieguva Maikla donorus, kurus tālāk izmantoja polimēru materiālu ieguvē, izmantojot Maikla nukleofilās pievienošanas reakciju, kā akceptoru izmantojot komerciāli iegādātu trimetilolpropāna triakrilātu. Poliolu un iegūto acetoacetāta esteru funkcionālās grupas analizēja, izmantojot Furjē transformācijas infrasarkano spektroskopiju (FTIR) un gēla caurlaidības hromatogrāfiju (GPC). Vielu īpašības pētīja, izmantojot viskozitātes mērījumus un titrimetriskās metodes. Polimēru materiālu fizikālās un termiskās īpašības pētīja, izmantojot cietvielu kodolu magnētisko rezonansi (KMR), diferenciāli skenējošo kalorimetriju (DSK), dinamisko mehānisko analīzi (DMA) un termogravimetrisko analīzi (TGA).

RAPŠU EĻĻA, POLIOLI, MAIKLA DONORI, ATJAUNOJAMIE RESURSI, EPOKSIDĀCIJA, TRANSESTERIFIKĀCIJA, POLIMĒRI.

ABSTRACT

Development of polymer materials by Michael addition reaction from rapeseed oil based bio-polyols. Eihe D. L., supervisor mg. chem. Abolins A. Bachelor's thesis, 44 pages, 35 figures, 4 tables, 30 literature references, 1 appendice. In Latvian.

In this study, polymer materials were obtained in Michael addition reaction from rapeseed oil based bio-polyols with different functionality. In an epoxidation reaction epoxidized rapeseed oil was obtained, from which polyols were synthesized using methanol, diethylene glycol, 1,4-butanediol and trimethylolpropane. Further, via transesterification with tert-butyl acetoacetate Michael donors were obtained from the bio-polyols. The obtained Michael donors were further used to develop polymer materials via Michael nucleophilic addition reaction, as an acceptor using commercially bought trimethylolpropane triacrylate. The functional groups of intermediate and acetoacetate ester product were analyzed using Fourier transform infrared spectra and gel permeation chromatography. Properties of these materials were determined by viscosity measurement and titrimetric methods. Properties of polymers were determined using solid-state nuclear magnetic resonance, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis and thermal gravimetric analysis testing apparatus.

RAPESEED OIL, POLYOLS, MICHAEL DONOR, RENEWABLE RESOURCES, EPOXIDATION, TRANSESTERIFICATION, POLYMERS.

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	4
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	8
1.1. Rapšu eļļas ķīmiskais sastāvs un pielietojums.....	8
1.2. Augu eļļas epoksidācijas reakcija	9
1.3. Polioli	10
1.4. Augu eļļas, poliolu un polimēru analīzes metodes	11
1.5. Maikla nukleofilās pievienošanas reakcija.....	13
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	15
2.1. Izmantotās iekārtas, trauki, vielas un reaģenti.....	15
2.2. Rapšu eļļas epoksidācija.....	18
2.3. Poliolu sintēzes	19
2.4. Acetoacetāta esteru sintēzes	19
2.5. Polimērmateriālu izgatavošana	20
2.6. Analīzes metodes	21
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	27
3.1. Epoksidētās rapšu eļļas īpašību izvērtējums.....	27
3.2. Sintezētā poliola un acetoacetāta īpašību izvērtējums	28
3.3. Viskozitātes mērījumu rezultāti	30
3.4. FTIR spektru analīze	33
3.5. GPC rezultātu analīze.....	36
3.6. DSK rezultātu analīze.....	38
3.7. DMA rezultātu analīze	39
3.8. TGA rezultātu analīze	40
3.9. Cietvielu KMR.....	41
SECINĀJUMI	44
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	45

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

BD – 1,4-Butāndiols

DCM – Dihlormetāns

DEG – Dietilēnglikols

DMA – Dinamiskā mehāniskā analīze

DMAP - Dimetilaminopiridīns

DMF – Dimetilformamīds

DSK – Diferenciāli skenējošā kalorimetrija

FTIR – Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija

GPC – Gēla caurlaidības hromatogrāfija

KHF – Kālija hidrogēnftalāts

KMR – Kodolu magnētiskā rezonanse

KOH – Kālija hidroksīds

MeOH – Metanols

t-BAA – Terc-butil acetoacetāts

TGA – Termogravimetriskā analīze

TMP – Trimetilolpropāns

TMPTA – Trimetilolpropāna triakrilāts

IEVADS

Nafta jau izsenis ir bijis galvenais ķīmiskās rūpniecības materiālu avots, tostarp plastmasas un polimēru ražošanai, tomēr naftas resursi ir ierobežoti un izsīkstoši, kas ietekmē materiālu ilgtspējību un pieejamību. Ņemot vērā šos aspektus, priekšroka arvien vairāk tiek dota alternatīvām, ko sniedz atjaunojamie organiskie resursi. Polimēru ķīmijā pēdējos gados ir panākts ievērojams progress augu eļļu polimēru izstrādē, kas var nodrošināt īpašības, kuras ir salīdzināmas vai pat labākas par naftas bāzes polimēriem piemītošām īpašībām. Arvien vairāk uzmanības tiek pievērsts atjaunojamo augu izcelsmes izejvielu izmantošanai polimēru ražošanā, kas potenciāli var mazināt ķīmiskās rūpniecības ietekmi uz vidi.¹

Augu sastāvā esošās taukskābes ir viens no piemērotākajiem izejvielu avotiem uz dabas vielām bāzētu materiālu ražošanā.² Veicot modifikācijas eļļas ķīmiskajā struktūrā, kā, piemēram, epoksidāciju – nepiesātināto dubultsaišu vietā ievadot oksirāna gredzenu un pēc tam veicot tā atvēršanas reakciju – no augu eļļām iespējams iegūt polioliolus ar dažādu funkcionalitāti.³ Polioliolu reakcijā ar izocianātiem iespējams iegūt poliuretānu, kam piemīt labas ķīmiskās, fizikālās un mehāniskās īpašības. Izocianāti ir toksiski un kaitīgi videi, tāpēc tiek meklētas alternatīvas metodes, lai iegūtu materiālus ar līdzīgām īpašībām, kā poliuretāniem.⁴ Izmantojot Maikla nukleofilās pievienošanas reakciju un izvēloties piemērotus reaģentus un reakcijas apstākļus, iespējams iegūt dažādus polimēru materiālus ar plašu pielietojamību bez izocianātu izmantošanas. No augu eļļas sintezēta poliola iespējams iegūt Maikla donoru, to pārvēršot par β -ketoesteri transesterificēšanas reakcijā, kas, reaģējot ar Maikla akceptoru katalizatoru klātbūtnē, veido produktu – polimēru materiālu.⁵

Darba mērķis:

Laboratorijā sintezēt Maikla donorus, izmantojot no rapšu eļļas iegūtus dažādas funkcionalitātes polioliolus, no tiem iegūt polimērmateriālus, raksturot to īpašības.

Darba uzdevumi:

- 1) Apkopot literatūras avotos pieejamo informāciju par rapšu eļļu, poliolioliem, izmantotajām reakcijām un iegūto starpproduktu un produktu analīzes metodēm;
- 2) Veikt rapšu eļļas epoksidācijas reakciju;
- 3) No iegūtās epoksidētās eļļas sintezēt bio-polioliolus ar dažādu funkcionalitāti;
- 4) Sintezēt Maikla donorus no iegūtajiem bio-poliolioliem, raksturot tos, izmantojot dažādas analīzes metodes;

- 5) No sintezētajiem donoriem iegūt cietvielu polimēru materiālus, salīdzināt to fizikālās un termiskās īpašības.

Bakalaura darbs izstrādāts Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta polimēru laboratorijā ERAF projekta Nr.1.1.1.1/20/A/098 “Bio-bāzētu siltumizolācijas putu polimēra izstrāde” ietvaros kā turpinājums kursa darbam.⁶ Pētījuma datus prezentēja konferencē “The International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products BTechPro” 2022. gada 27.-29. aprīlī Rīgā, Latvijā kā prezentāciju “Michael donor monomer synthesis for polymeric materials using rapeseed oil” *D. L. Eihe, A. Abolins, M. Kirpluks*, kā arī konferencē “Baltic Polymer Symposium” 2022. gada 21.-23. septembrī Tallinā, Igaunijā kā plakātu “Development of Michael donor monomers from rapeseed oil based polyols” *D. L. Eihe, A. Abolins, M. Kirpluks*.

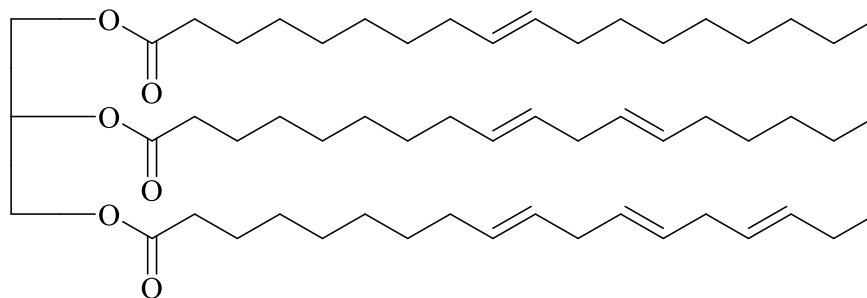
1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Rapšu eļļas ķīmiskais sastāvs un pielietojums

Atjaunojamu dabas resursu izmantošana polioliu ieguvē mazina ražošanas procesā nodarīto kaitējumu videi, līdz ar to mūsdienās ar vien lielāku popularitāti iegūst bio-polioli - no dabas vielām sintezēti polioli.^{5,7}

Viens no piemērotākajiem atjaunojamiem dabas resursiem, ko Latvijā ir ekonomiski izdevīgi izmantot polimēru ražošanai industriālos apjomos, īpaši ņemot vērā Latvijas teritorijas klimatu, ir rapšu eļļa. Rapšu eļļa ir augu eļļa, ko plaši izmanto pārtikas rūpniecībā, jo tai ir augsts dūmošanas punkts un zems piesātināto tauku saturs.²

2022. gadā rapsis aizņēma ap 6 % Latvijas lauksaimniecības kultūraugu sējumu platības.⁸ Rapšu eļļas sastāva pamatā, kā jau augu eļļai, ir taukskābju triglicerīda esteri, kur trīs taukskābju atlikumi ir piesaistīti pie glicerīna (skat. 1.1. att.).



1.1. att. Idealizēta rapšu eļļas struktūrformula

Rapšu eļļas sastāvā ir palmitīnskābes un stearīnskābes piesātinātie taukskābju atlikumi (6 %), kā arī mononepiesātināto taukskābju atlikumi - oleīnskābe (56 %), polinepiesātinātās taukskābes: linolskābe (26 %), linolēnskābe (10 %) un eikozēnskābe (1 %).² Pateicoties nepiesātināto taukskābju atlikumiem, rapšu eļļu var izmantot arī kā izejvielu dažādu ķīmisko vielu, tostarp spirtu, aldehīdu un taukskābju atvasinājumu ražošanai. Piemēram, rapšu eļļu var hidrogenēt, lai iegūtu taukskābju spirtus, ko izmanto dažādos veidos, piemēram, mazgāšanas līdzekļos, personīgās higiēnas līdzekļos un smērvielās. Rapšu eļļu var pārvērst arī taukskābēs un esteros, ko var izmantot kā izejvielas polimēru, virsmaktīvo vielu un citu ķīmisko vielu ražošanai.⁹

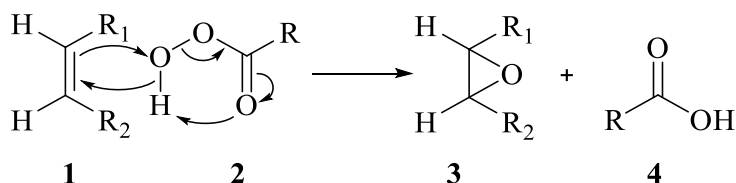
Rapšu eļļa ir kļuvusi par nozīmīgu izejvielu biodegvielas, jo īpaši biodīzeļdegvielas ražošanai. Biodīzeļdegvielu ražo, rapšu eļļai reaģējot ar spirtu, parasti metanolu, katalizatora, piemēram, nātrija hidroksīda, klātbūtnē. Iegūto biodīzeļdegvielu var izmantot kā dīzeļdegvielas

aizstājēju, piedāvājot atjaunojamu un videi nekaitīgu alternatīvu no naftas produktiem ražotām degvielām.¹¹

1.2. Augu eļļas epoksidācijas reakcija

Augu eļļu epoksidācija ir ķīmisks process, kas ietver augu eļļās esošo nepiesātināto taukskābju pārvēršanu epoksīdos. Šo reakciju parasti katalizē pārejas metālu kompleksi vai organiski katalizatori, piemēram, karboksilskābes vai halogenīdi. Iegūtie epoksīdi ir vērtīgi dažādu ķīmisko vielu, tostarp plastifikatoru, virsmaktīvo vielu un polimēru ražošanai. Epoksidācijas process ir ļoti atkarīgs no tādiem reakcijas parametriem kā temperatūra, reakcijas laiks un katalizatora izvēle. Augu eļļas kā atjaunojamās izejvielas epoksīdu ražošanai tiek izmantotas aizvien vairāk, jo to ir daudz, tās ir lētas un ekoloģiski ilgtspējīgas.¹²

Epoksidācijas laikā tiek transformēta augu eļļas struktūra, taukskābju atlikumos esošās dubultsaites aizvieto ar reaģētspējīgiem oksirāna gredzeniem. Kā reaģentu epoksidēšanai izmanto peroksiskābes, no kurām visbiežāk izmanto stiprus oksidētājus: m-hlorperoksibenzoskābi, peroksimetānskābi vai peroksietilskābi. 1.2. attēlā parādīts epoksīda (**3**) iegūšanas mehānisms, alkēna (**1**) reakcijā ar peroksikarbonskābi (**2**), kā blakusproduktam veidojoties karbonskābei (**4**).^{3,7}



1.2. att. Alkēnu epoksidēšanas ar peroksiskābi mehānisms

Ņemot vērā peroksiskābju zemo stabilitāti un eksploatācijas bīstamību, reaģentu iespējams iegūt *in situ* reakcijā, ūdeņražā peroksīdam reaģējot ar atbilstošu karbonskābi, veidojot peroksiskābi tieši reakcijas vidē.

Stiprās skābes, ko bieži izmanto kā katalizatorus, katalizē arī nevēlamas blakusreakcijas, kā, piemēram, oksirāna gredzena atvēršanos vēl epoksidēšanas procesā.³ Alternatīva neorganiskajām skābēm ir izmantot heterogēnu katalizatoru – skābos jonapmaiņas sveķus, ko var viegli atdalīt no reakcijas maisījuma un izmantot atkārtoti vairākas reizes.

Epoksidācijas reakcijas iznākumu ietekmē izmantoto reaģentu daudzumu attiecība. Iepriekšēji pētījumi ir pierādījuši, ka visaugstāko iznākumu iespējams iegūt, izmantojot molārās

attiecības 1:0,5:1,5 (dubultsaites : karbonskābe : ūdeņraža peroksīds), kā arī nodrošinot konstantu 60 °C reakcijas vides temperatūru.³

1.3. Polioli

Polioli ir savienojumu grupa, ko plaši izmanto poliuretānu ražošanā. Polioli parasti ir poliēteru vai poliesteru savienojumi, kas satur vairākas hidroksilgrupas (-OH). Šīs -OH grupas ļauj savienojumam ķīmiski reaģēt ar izocianātiem, kā rezultātā veidojas poliuretāna polimēri. Polioli var iegūt no dažādiem avotiem, tostarp naftas un atjaunojamiem resursiem, piemēram, augu eļļām. Polioli īpašības, piemēram, molekulas, sazarojuma pakāpi un hidroksilgrupu saturu var pielāgot, lai tie atbilstu konkrētām lietojuma prasībām.¹³

Polioli parasti iegūst reakcijā starp diolu vai triolu un iniciatoru vai katalizatoru, piemēram, bāzi vai skābi.⁴ Atkarībā no iniciatora izvēles un reakcijas apstākļiem, iegūtajam polioliem var būt lineāra vai sazaroja struktūra. Polioliem ar lielāku molekulas parasti ir augstāka viskozitāte, savukārt tiem, kam ir vairāk sazarojumu, parasti ir zemāka viskozitāte. Hidroksilgrupu saturs polioliem ir svarīgs parametrs, jo tas nosaka polimēra veidošanai vajadzīgo izocianāta daudzumu un ietekmē poliuretāna produkta gala īpašības.¹⁴

Polioli ir daudzpusīgi materiāli, kurus var izmantot dažādu poliuretāna izstrādājumu, tostarp putu, adhezīvu, pārklājumu un elastomēru ražošanai, piemēram, poliuretāna putuplastu var izmantot izolācijai, polsterēšanai un iepakojšanai. Poliuretāna līmes var izmantot automobiļu rūpniecībā un būvniecībā, savukārt poliuretāna pārklājumi var nodrošināt aizsardzību un izturību virsmām, piemēram, grīdām un jumtiem.¹⁵

Pēdējo gadu laikā, ņemot vērā problēmas, kas saistītas ar no naftas iegūto materiālu ilgtspējību, ievērojama interese ir pievērsta atjaunojamo resursu izmantošanai polioli ražošanā. Kā ilgtspējīga alternatīva no naftas produktiem iegūtiem polioliem ir bio-polioli, kas iegūti no augu eļļām. Polioli iespējams iegūt no epoksidētas augu eļļas oksidēšanas gredzenam piemītošās augstās reaģētspējas dēļ, jo vielas struktūrā iespējams ieviest papildus hidroksilgrupu. Šiem bio-polioliem ir potenciāls samazināt poliuretāna materiālu ražošanā radītās oglekļa dioksīda emisijas, vienlaikus piedāvājot arī tādas priekšrocības kā labāka bioloģiskā noārdāmība un zemāka toksicitāte, tomēr šo bioloģiskās bāzes materiālu izmaksas un pieejamība joprojām ir problēma, kas kavē to plašu izplatību.¹⁶

1.4. Augu eļļas, poliolu un polimēru analīzes metodes

Hidroksilskaitlis ir viens no galvenajiem poliolu raksturlielumiem, tas norāda hidroksilgrupu skaitu savienojumā, kas spējīgas iesaistīties tālākā reakcijā. Hidroksilskaitlis ir kālija hidroksīda masa, kas ir nepieciešama, lai neitralizētu vienu gramu etiķskābes, kas ir radusies hidroksilgrupu saturošajam analītam reaģējot ar etiķskābes anhidrīdu, ļaujot noteikt hidroksilgrupu daudzumu analītā.⁷ Hidroksilskaitli analītiskajā ķīmijā parasti nosaka, veicot parauga acetilēšanu, kā reaģentu izmantojot etiķskābes anhidrīdu. Reakcija tiek pārtraukta, pievienojot reakcijas maisījumam ūdeni, un hidrolizējot neizreaģējušo anhidrīdu par etiķskābi, kas var tikt attitrēta ar kālija hidroksīda standartšķīdumu.¹⁷

Skābes skaitlis ir augu eļļas kvalitātes rādītājs. Eļļas sastāvā esošās skābes var nelabvēlīgi ietekmēt reakcijās izmantoto bāziskas vides katalizatoru aktivitāti, tādēļ ir nepieciešams kontrolēt no eļļas iegūto bio-poliolu sastāvā esošo skābes grupu daudzumu, lai tiktu novērsta no poliola iegūstamā polimēru materiāla kvalitātes mazināšanās. Skābes skaitlis ir kālija hidroksīda masa, kas ir nepieciešama, lai neitralizētu vienu gramu poliola analīta. To izmanto, lai noteiktu karboksilgrupu daudzumu analizējamā poliola paraugā, kā arī, lai aprēķinātu brīvo taukskābju daudzumu poliolā.^{4,7}

Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija ir metode, kas ļauj iegūt informāciju par analizējamā šķidrums, cietvielas vai gāzveida vielas sastāvā esošo ķīmisko saišu īpašībām.

FTIR spektrometrs izmanto Furjē transformācijas matemātisko algoritma modeli, lai no gaismas avota pilnā spektra iegūtu interferogrammu un pārveidotu iegūtos analīta datu punktus interpretējamā formā. Spektrometrā tiek ģenerēta gaisma ar noteiktu viļņa garumu, kā arī mērīts analizējamā parauga absorbētais kvantu daudzums. Enerģijas kvantu starpība starp izstaroto un absorbēto gaismu spektrā pēc Furjē pārveides grafiski attēlo kā caurlaidību T vai absorbciju A pret viļņa skaitli, cm^{-1} .

Salīdzinot izejvielu, starpproduktu un produktu spektrus, iespējams novērot, kādas ķīmisko saišu pārmaiņas ir notikušas ķīmisko modifikāciju procesā, kā arī novērot dažādo reaģentu ietekmi uz saišu dabu, salīdzinot absorbcijas joslu.⁷

Cietvielu KMR ir analītiska metode, ko plaši izmanto materiālzinātnē, ķīmijā un bioloģijā. Tā ietver KMR spektroskopijas izmantošanu, lai pētītu paraugus, kas atrodas cietā stāvoklī, nevis šķīdumā. KMR spēj sniegt detalizētu informāciju par materiālu atomārā līmeņa struktūru, tostarp par ķīmiskajām saitēm, kristālisko struktūru un molekulu konformāciju. Šī metode pamatojas uz magnētiskā lauka iedarbību uz paraugu, kas izraisa parauga atomu kodolu rezonansi un izstaro

signālus, kurus iespējams noteikt un analizēt. Cietvielu KMR ir īpaši noderīga, lai pētītu materiālus, kurus ir grūti vai neiespējami pētīt, izmantojot citas metodes, piemēram, bioloģiskos audus, polimērus un keramikas izstrādājumus.¹⁸

Gēla caurlaidības hromatogrāfija ir metode, ko izmanto makromolekulu, piemēram, polimēru un proteīnu atdalīšanai un raksturošanai. Tā ir balstīta uz hromatogrāfijas principu, kas atdala molekulas, pamatojoties uz to izmēru un formu. Veicot GPC analīzi, paraugu izsmidzina kolonnā, kas piepildīta ar porainām lodītēm, kas darbojas kā molekulārais siets, ļaujot mazākām molekulām iekļūt porās un tajās noturēties ilgāk, savukārt lielākas molekulas caur kolonnu iziet ātrāk. Atdalītās molekulas pēc tam identificē un analizē, izmantojot dažādas noteikšanas metodes, piemēram, refrakcijas indeksa vai UV-Vis spektroskopiju. GPC parasti izmanto polimēru rūpniecībā polimēru paraugu kvalitātes kontrolei un raksturošanai, kā arī proteīnu pētniecībā, lai noteiktu molekulmasu un oligomēru stāvokli.^{19,20}

Diferenciāli skenējošā kalorimetrija ir analīzes metode, ko izmanto materiālu termisko īpašību mērīšanai. Tās pamatā ir princips, ka, mainoties parauga fizikālajām vai ķīmiskajām īpašībām, tas vai nu absorbē, vai izdala siltumu. DSK mēra siltuma plūsmas starpību starp paraugu un standartmateriālu kā temperatūras funkciju, kad paraugu silda vai atdzesē ar nemainīgu ātrumu. Analizējot siltuma plūsmas līknes, var noteikt dažādas parauga termiskās īpašības, piemēram, stiklošanās temperatūru, kušanas temperatūru, kristalizācijas temperatūru un siltumietilpību. DSK plaši izmanto materiālzinātnē, ķīmijā un farmācijā, lai pētītu polimēru, metālu, keramikas un bioloģisko materiālu termiskās īpašības. Tā ir vērtīga metode materiālu termiskās stabilitātes, fāžu pāreju un reakciju kinētikas pētīšanai, un tai ir daudz pielietojumu produktu izstrādē, kvalitātes kontrolē un pētniecībā.^{21,22}

Dinamiskā mehāniskā analīze ir analīzes metode, ko izmanto materiālu viskoelastisko īpašību izpētei. Tā ietver svārstību spēka vai deformācijas piemērošanu paraugam, kamēr tas tiek pakļauts temperatūras izmaiņām vai frekvences svārstībām. DMA parasti izmanto polimēru, kompozītu un bioloģisko materiālu pētniecībā. Tā var sniegt vērtīgu informāciju par materiāla mehāniskajām īpašībām, piemēram, to reakciju uz sprieguma, deformācijas un temperatūras izmaiņām. DMA ir daudzpusīga un plaši izmantota metode materiālu raksturošanai, ko izmanto produktu izstrādē un kvalitātes kontrolē.²³

Termogravimetriskā analīze ir analīzes metode, ko izmanto, lai pētītu materiālu termiskās īpašības. Tā ietver parauga masas izmaiņas kā temperatūras vai laika funkciju, kad paraugs tiek pakļauts kontrolētai temperatūras maiņas programmai inertā vai oksidējošā atmosfērā. Svāra

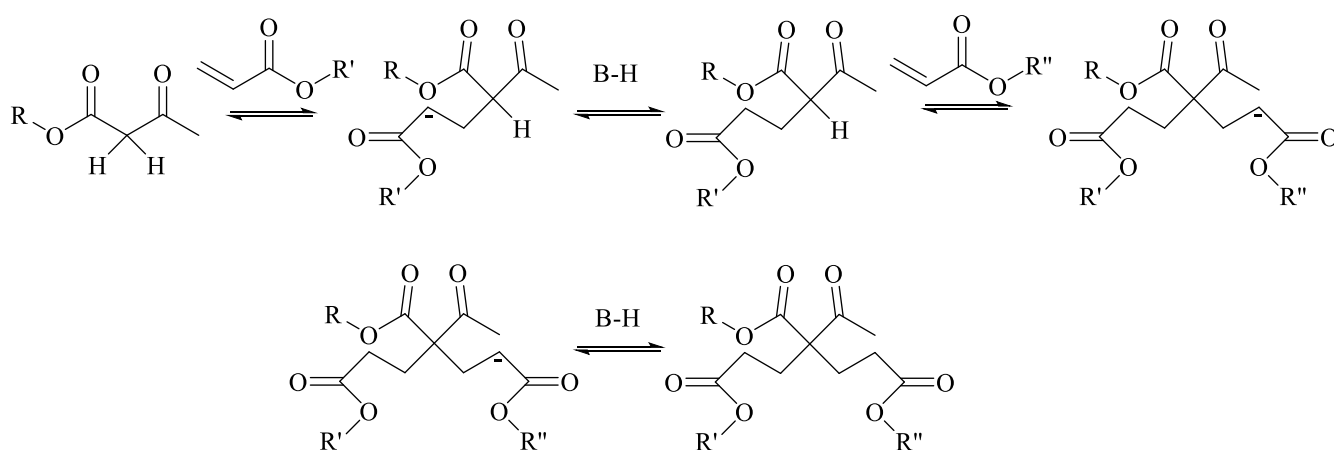
izmaiņas ir rezultāts materiāla masas zudumam vai pieaugumam fizikālo vai ķīmisko izmaiņu, piemēram, termiskās sadalīšanās, oksidēšanās vai mitruma absorbcijas dēļ. Analizējot masas izmaiņu līknes, var noteikt dažādas parauga termiskās īpašības, piemēram, sadalīšanās sākuma temperatūru un ātrumu, gaistošo vielu daudzumu un pelnu saturu. TGA plaši izmanto materiālzinātnē, ķīmijā un farmācijā, lai pētītu materiālu termisko stabilitāti, sastāvu un tīrību. Tā ir vērtīga metode materiālu termisko īpašību izpētei, kā arī produktu izstrādei, kvalitātes kontrolei un pētniecībai.²²

1.5. Maikla nukleofilās pievienošanas reakcija

Maikla nukleofilā pievienošanas reakcija ir 1,4 pievienošanas reakcijas veids, kas ietver nukleofila pievienošanu α,β nepiesātinātam karbonilsavienojumam. Reakcija norit, veidojoties konjugētam Maikla aduktam, kas var tikt pakļauts turpmākām reakcijām, piemēram, eliminācijai vai oksidācijai, veidojot dažādas funkcionalitātes produktus. Šo reakciju plaši izmanto organiskajā sintēzē, jo īpaši farmaceitisko līdzekļu, dabas produktu un materiālu pagatavošanā.²⁴

Maikla reakciju parasti katalizē bāze, kas aktivē nukleofilu, deprotonējot to un veicinot tā reakciju ar karbonilsavienojumu. Reakcija ir stereoselektīva, nukleofils parasti pievienojas β -ogleklim, kā rezultātā veidojas jauna oglekļa-oglekļa saite. Reakcija var noritēt arī ar enolāta starpproduktu, ko var piesaistīt elektrofils, lai veidotu jaunu oglekļa-oglekļa saiti.²⁵

Reakcijas sākumā izmantotā bāze deprotonē donoru, veidojot enolātu. Iegūtais enolāts reaģē ar akceptoru pēc 1,4-pievienošanās mehānisma. Reakcijas starpprodukts atkārtoti reaģē ar akceptoru, veidojot produktu (skat. 1.3. att). Polimēru materiālus izmantojot šo reakciju iespējams iegūt, ja akceptora sastāvā ir vismaz divas funkcionālās grupas.²⁵



1.3. att. 1,4-Maikla nukleofilās pievienošanas reakcija

Maikla pievienošanās reakciju sīkāk iedala oksa-Maikla, tio-Maikla un aza-Maikla reakcijās. Oksa-Maikla reakcijā piedalās hidroksil-monomērs un elektrofilo dubulto vai trīskāršo saišu saturoši reaģenti. Aza-Maikla reakcijā par donoru kalpo slāpekli saturoši savienojumi, taču tio-Maikla – sēru saturoši savienojumi. Mūsdienās augstāku popularitāti polimerizācijas reakcijām ir guvušas aza-Maikla un tio-Maikla reakcijas.²⁵

Maikla nukleofilās pievienošanas reakcijas pielietošana ir laba alternatīva metode tradicionālajām divkomponentu polimēru putuplastu, poliuretāna sveķu un pārklājumu ražošanas metodēm. Šo reakciju iespējams izmantot funkcionalizētu polimēru sintēzē, kur kā nukleofils parasti kalpo amīna, tiola vai spirta funkcionālā grupa. Maikla pievienošanu var izmantot, lai polimēra materiālam piešķirtu dažādas funkcionālās īpašības, piemēram, hidrofilas vai hidrofobas grupas, šķērssaišu veidotājus vai reaģējošas vielas tālākai modifikācijai.^{5,24}

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotās iekārtas, trauki, vielas un reaģenti

Izmantotā aparatūra:

- analītiskie svāri OHAUS explorer, 0 - 320 g; $\pm 0,0001$ g;
- laboratorijas svāri KERN 572, max 400 g; $\pm 0,01$ g;
- ūdens vannas termostats IKA WERKE HB4, 25 – 225 °C;
- digitālais maisītājs IKA EUROSTAR 60, 30–2000 apgr. min⁻¹;
- rotācijas ietvaicētājs Heidolph Hei-VAP expert;
- digitālais termometrs GMH 2330, mēr. diap. -220...+1750 °C, $\pm 0,1$ °C;
- infrasarkanais spektrometrs Thermo Scientific Nicolet IS10 FTIR;
- magnētiskais maisītājs BioSan MSH 300;
- reometrs Anton Paar MCR92, max 125 mNm, ± 100 nNm;
- Mettler Toledo tīģeļu blīvēšanas prese;
- Hauschild SpeedMixer DAC 250 SP centrifūgas mikseris, 5-250 g;
300-2500 apgr. min⁻¹; max 375 mL;
- Agilent Infinity 1260 HPLC hromatogrāfs;
- hromatogrāfijas kolonnas PLgel Mixed-E, 3 μ L, 300 x 7,5 mm;
- Discovery TGA iekārta;
- Mettler Toledo DMA/SDTA861e, 1 mN – 40 N; 0,001 – 1000 Hz;
- Metler Toledo DSC 823e kalorimetrs, -150 °C...+ 700 °C; $\pm 0,2$;
- 18,8 T Bruker Avance III HD spektrometrs, max 111 KHz;
- Bīdmērs Mahr 16EWRi, $\pm 0,20$ mm.

Izmantotie trauki un piederumi:

- B klases birete Blau Brand Duran 25 $\pm 0,03$ mL;
- B klases mērcilindrs nahita 100, 150 $\pm 1,0$ mL (20 °C);
- A klases mērpipete witeg 2 $\pm 0,02$ mL (20 °C);
- A klases Mora pipete witeg 5 $\pm 0,03$ mL (20 °C);
- A klases Mora pipete witeg 10 $\pm 0,03$ mL (20 °C);
- A klases Mora pipete witeg 15 $\pm 0,03$ mL (20 °C);
- 250, 200 mL koniskās kolbas;

- 3 mL pilināmā pipete;
- A klases mērkolba $100 \pm 0,100$ mL (20 °C);
- A klases mērkolba $2000 \pm 0,60$ mL (20 °C);
- četrkaklu apaļkolba 500 mL;
- četrkaklu apaļkolba 2 L;
- 500 mL pilināmā piltuve;
- 500 mL dalāmā piltuve.

Izmantotās vielas:

- nerafinēta rapšu eļļa SIA “Iecavnieks”;
- 4-(Dimetilamino)piridīns (DMAP), *ReagentPlus®*, ≥ 99 %, (*Sigma-Aldrich*);
- acetanhidrīds, *puriss*, ≥ 99 % (*Sigma-Aldrich*);
- *N,N*-dimetilformamīds, *ACS reagent*, $\geq 99,8$ %, (*Sigma-Aldrich*);
- ledus etiķskābe, *puriss*, 99,8 – 100,5 %; (*Sigma-Aldrich*);
- etilacetāts, *puriss*, $\geq 99,5$ %, (*Sigma-Aldrich*);
- jonapmaiņas sveķi, *Amberlite IR-120H* (*Fluka*);
- kālija hidroksīds, *puriss*, ≥ 85 %, (*Sigma-Aldrich*);
- ūdeņraža peroksīds, ≥ 35 %, (*Sigma-Aldrich*);
- tetraetilamonija bromīds, *reagent grade*, 98 %, (*Sigma-Aldrich*);
- perhlorskābe, *ACS reagent*, 70,0 -72,0 %, (*Sigma-Aldrich*);
- kālija hidrogēnfталāts, *ACS reagent, acidimetric standard* (*Sigma-Aldrich*);
- *terc*-butilacetoacetāts, *ACS reagent*, 98 %, (*Sigma-Aldrich*);
- tetrafluorborskābe, 50 % w/w aq. soln. (*Alfa Aesar*);
- 1,4-butāndiols, *ACS reagent*, 99 %, (*Sigma-Aldrich*);
- metanols, *puriss, ACS Reagent*, $\geq 99,8$ %, (*Honeywell*);
- dietilēnglikols, *reagent grade*, 98 %, (*Sigma-Aldrich*);
- trimetilpropāns, *puriss* $\geq 98,0$ %, (*Sigma-Aldrich*);
- tetrahidrofurāns, *HPLC grade* $\geq 99,9$ %, (*Sigma-Aldrich*);
- trimetilolpropāna triakrilāts ar hidrohinona inhibitoru, *technical grade*, (*Sigma-Aldrich*).

Izmantotie reaģenti:

• *0,5 M KOH šķīdums.* 2 L mērkolbā uz laboratorijas svāriem iesvēra 56,10 gramu kālija hidroksīda. Vielu izšķīdināja ~1 L etanola, un pēc tam atlikušo etanola daudzumu uzpildīja līdz atzīmei, samaisīja un uzglabāja noslēgtā traukā. Šķīduma standartizēšanai 250 mL koniskajā kolbā uz analītiskajiem svāriem iesvēra 1,5316 g KHF un to izšķīdināja 100 mL destilēta ūdens. Šķīdumam pievienoja 5 pilienus fenolftaleīna indikatora un titrēja, līdz šķīdums iekrāsojās violets un krāsa saglabājās vismaz 30 sekundes. KOH šķīduma precīzo koncentrāciju aprēķināja pēc 2.1 vienādojuma:

$$c_{KOH} = \frac{m_{KHF}}{M_{KHF} \cdot V_{KOH}}, \quad (2.1)$$

kur m_{KHF} – KHF iesvara masa, g;

c_{KOH} – KOH šķīduma koncentrācija, mol/L;

M_{KHF} – KHF molmasa, g/mol.

• *Acetilējošais maisījums.* 200 mL koniskajā kolbā ielēja 90 mL bezūdens DMF un pievienoja 10 mL acetanhidrīda. Šķīdumu samaisīja un uzglabāja noslēgtu tumšā vietā.

• *Katalizatora šķīdums.* 2 g DMAP izšķīdināja 200 mL bezūdens DMF. Šķīdumu uzglabāja slēgtā traukā.

• *0,1 M perhlorskābes šķīduma pagatavošana un standartizēšana.* 1 L mērkolbā ielēja 250 mL ledus etiķskābes, pievienoja 11 mL 70 % perhlorskābes un samaisīja. Pievienoja 50 mL acetanhidrīda, kolbu uzpildīja līdz atzīmei ar ledus etiķskābi un šķīdumu samaisīja. Vismaz diennakti vēlāk, šķīdumu standartizēja. 200 mL koniskajā kolbā uz analītiskajiem svāriem iesvēra 0,4 g KHF. Pievienoja 50 mL ledus etiķskābes, sildot izšķīdināja KHF. Pievienoja 5 pilienus kristālvioletā indikatora, šķīdumu titrēja ar pagatavoto perhlorskābes šķīdumu, līdz titrējamais šķīdums iekrāsojās zaļš un krāsa saglabājās vismaz 2 minūtes. Perhlorskābes šķīduma koncentrāciju aprēķināja pēc 2.2 vienādojuma:

$$c_{HClO_4} = \frac{1000 \cdot m_{KHF}}{M_{KHF} \cdot V_{HClO_4}}, \quad (2.2)$$

kur c_{HClO_4} – perhlorskābes šķīduma koncentrācija;

m_{KHF} – KHF iesvara masa, g;

M_{KHF} – KHF molmasa, g/mol;

V_{HClO_4} – patērētā titranta tilpums, mL.

• *20 % tetraetilamonija bromīda šķīdums.* 100 g tetraetilamonija bromīda izšķīdināja 400 mL ledus etiķskābes. Šķīdumu uzglabāja hermētiski noslēgtu, gaismu necaurlaidīgā traukā.

2.2. Rapšu eļļas epoksidācija

2 L četrkaklu apaļkolbā ielēja 800 g rapšu eļļas (3,46 mol dubultsaišu), pievienoja 160 g (20 % attiecībā pret eļļas masu) jonapmaiņas sveķu Amberlite *IR-120H*. Pievienoja 104 g (1,73 mol) etiķskābes. Atsevišķi pilināmajā piltuvē iesvēra 505 g (5,20 mol) 35 % ūdeņraža peroksīda. Eļļas, peroksīda un etiķskābes molu attiecība ir 1,0 : 1,5 : 0,5. Kolbā ievietoja maisītāju (600 rpm), deflegmatoru, termometru un pilināmo piltuvi, kurā ieliets nosvērtais ūdeņraža peroksīds (skat. 2.1.att.). Kolbu ievietoja ūdens vannas termostatā, kas ieregulēts uz 40 °C. Kad kolbas saturs uzsila līdz iestatītajai temperatūrai, lēnām, pilinot pievienoja 35 % ūdeņraža peroksīdu un pēc tam temperatūru termostatā iestatīja uz 65 °C, sintēzi veica 5 stundas. Reakcijas maisījumu ielēja dalāmajā piltuvē un produktu ekstrahēja no reakcijas maisījuma, izmantojot etilacetātu un siltu, destilētu ūdeni. Lai atbrīvotos no etiķskābes atlikuma, organisko fāzi mazgāja 3 reizes ar 200 mL destilēta ūdens. Organisko fāzi ietvaicēja 50 °C temperatūrā, 20 mbar spiedienā, izmantojot rotācijas ietvaicētāju.



2.1. att. Rapšu eļļas epoksidēšanas sintēzes iekārta

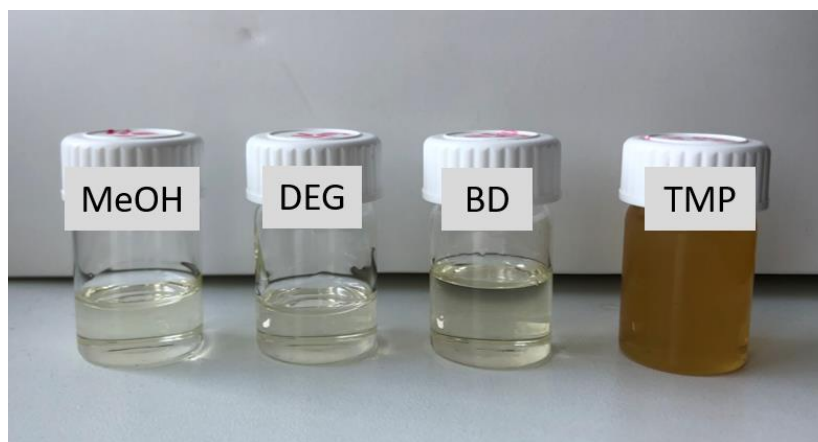
2.3. Polioliu sintēzes

500 mL četrkaklu apaļkolbā iesvēra attiecīgo masu spirta (skat. 2.1. tabulu), pievienoja 1,25 g HBF_4 kā katalizatoru (0,25 % no izmantotās epoksidētās eļļas masas). Kolbas kaklus aprīkoja ar maisītāju (400 rpm), termometru, virca uznavu, kas savienota ar Lībiga dzesinātāju un kolbu ievietoja silikona eļļas termostatā, kas iestatīts attiecīgajā temperatūrā (skat. 2.1. tabulu). Kad spirts uzsila, caur pilināmo piltuvi lēnām pievienoja 100 g ($E=0,372$ mol/100 g) epoksidētās eļļas. Sintēzi veica 4 h slāpekļa atmosfērā. Reakcijas beigu punktu noteica ik pēc 30 minūtēm nosakot epoksīda saturu paraugam no reakcijas maisījuma, līdz tas sasniedza 0,00 mol/100 g. Sintezētie bio-polioli redzami 2.2. attēlā.

2.1. tabula

Sintēzēs izmantoto spirtu masas un reakcijas vides temperatūra

Izmantotais spirts	Spirta masa, g	Temperatūra, °C
MeOH	11,53	70±5
BD	33,49	130±5
DEG	40,11	180±5
TMP	48,80	200±5

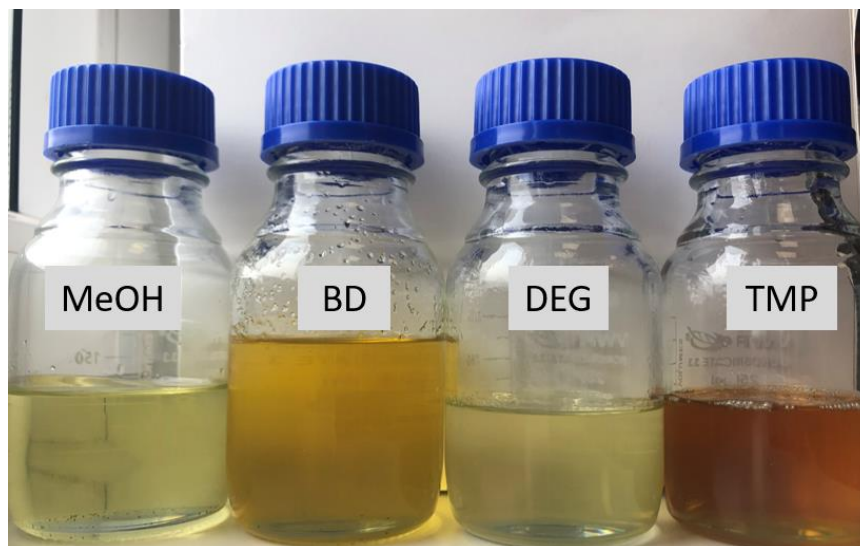


2.2. att. Sintezēto bio-poliolu paraugi

2.4. Acetoacetāta esteru sintēzes

500 mL četrkaklu apaļkolbā iesvēra 150 g iepriekš sintezētā poliola. Kolbas vienā kaklā ievietoja maisītāju (400 rpm), otrā termometru, trešajā pāreju, kas savienota ar Lībiga dzesinātāju, ceturtajā gāzes pievadu. Kolbu ievietoja silikona eļļas termostatā, kas iestatīts uz 130 °C. Kad poliols uzsila, caur pilināmo piltuvi pievienoja t-BAA. Izmantotā bio-poliola hidroksilgrupu un

t-BAA molārā attiecība bija 1 : 1. Sintēzi veica 4 h slāpekļa atmosfērā, līdz vairs nenovēroja terc-butanola izdalīšanos. Reakciju gala produkti redzami 2.3. attēlā.



2.3. att. Sintezētie acetoacetāta esteri.

2.5. Polimērmateriālu izgatavošana

Polimēru paraugus izgatavoja, savienojot TMPTA, katalizatoru 1,1,3,3-tetrametilguanidīnu (1 % no kopējās maisījuma masas) un sintezēto bio-poliola acetoacetātu. Acetoacetāta un akrilgrupu molārā attiecība bija 1:2. Komponentus sajauc, izmantojot centrifūgas mikseri, pirms iepildīšanas veidnēs komponentu maisot 15 sekundes. Vienā partijā pagatavoja 15 g polimēra masas. Paraugus sagatavoja polipropilēna mēģenēs ar diametru 14 mm (skat. 2.4. att.). Katram polimēram izmantoja akronīmu atbilstoši izmantotajam spirtam: P_ERO_MeOH, P_ERO_BD, P_ERO_DEG, P_ERO_TMP



2.4. att. Izgatavotie polimērmateriāli

2.6. Analīzes metodes

Skābes skaitļa noteikšana. Analīzi veica vadoties pēc ASTM D 1980-87 standarta.

Analīzes gaita. 250 mL koniskajā kolbā uz analītiskajiem svāriem iesvēra aptuveni 0,3 g parauga, pievienoja 100 mL etanola un izšķīdināja. Šķīdumam pievienoja 5 pilienus fenolftaleīna un titrēja ar 0,5 M KOH šķīdumu, līdz šķīdums iekrāsojās violets un krāsa saglabājās vismaz 30 sekundes. Skābes skaitli aprēķināja pēc 2.3 vienādojuma:

$$Sk_{sk} = \frac{V_{KOH} \cdot c_{KOH} \cdot M_{KOH}}{m_i}, \quad (2.3)$$

kur Sk_{sk} - analīta skābes skaitlis, mgKOH/g;

V_{KOH} - analīzē patērētais titranta tilpums, mL;

c_{KOH} - titranta koncentrācija, mol/L;

M_{KOH} - KOH molmasa, g/mol;

m_i - parauga iesvars, g.

Hidroksilskaitļa noteikšana. Analīzi veica vadoties pēc DIN 53240-2 standarta. Hidroksilskaitli noteica, lai būtu iespējams aprēķināt nepieciešamā t-BAA daudzumu veiktajā sintēzē.

Analīzes gaita. 200 mL koniskajā kolbā uz analītiskajiem svāriem iesvēra ~0,15 g analizējamā parauga, pievienoja 15 mL katalizatora šķīduma un iesvaru izšķīdināja. Tālāk ar Mora pipeti pievienoja 5 mL acetilējošā maisījuma, kolbu noslēdza ar korķi un 15 minūtes maisīja ar magnētisko maisītāju. Šķīdumam pievienoja 1,5 mL dejonizēta ūdens, maisīja 12 minūtes. Titrēja ar 0,5 M KOH šķīdumu etanolā līdz vāji sārtaļi aveņkrāsai fenolftaleīna indikatora klātienē. Analīzi paraugiem atkārtoja 3 reizes, iekļaujot tukšos mērījumus – analīzi veicot tāpat kā analītam, bez parauga iesvara. Hidroksilskaitli aprēķināja pēc 2.4 vienādojuma:

$$OH_{sk} = \frac{(V_t - V_a) \cdot c_{KOH} \cdot M_{KOH}}{m_i} + Sk_{sk}, \quad (2.4)$$

Kur OH_{sk} – hidroksilskaitlis, mgKOH/g;

V_t – vidējais patērētā titranta tilpums tukšajiem mērījumiem, mL;

V_a – analīzē patērētais titranta tilpums, mL;

c_{KOH} – titranta koncentrācija, mol/L;

m_i – parauga iesvars, g;

Sk_{sk} – analīta skābes skaitlis, mgKOH/g;

M_{KOH} – KOH molmasa, g/mol.

Epoksīda satura noteikšana. Analīzi veica vadoties pēc ASTM D1652 standarta.

Analīzes gaita. 100 mL koniskajā kolbā iesvēra ~0,15 g analizējamā parauga, to izšķīdināja 10 mL DCM. Pievienoja 5 mL tetraetilamonija bromīda, 5 pilienus kristālvioletā indikatora, titrēja ar 0,1 M perhlorskābes šķīdumu, līdz šķīdums iekrāsojās zaļš un krāsa saglabājās vismaz 30 sekundes. Epoksīda daudzumu aprēķināja pēc 2.5 vienādojuma:

$$E = \frac{c \cdot V}{10 \cdot m_i}, \quad (2.5)$$

kur E – epoksīda daudzums, mol/100 g;

V – patērētais titranta tilpums, mL;

c – titranta koncentrācija, mol/L;

m_i – parauga iesvars, g.

FTIR spektru uzņemšana. Izmantojot FTIR spektrometru (skat. 2.5. att.), rapšu eļļai, epoksidētai rapšu eļļai, sintezētajiem polioliem un acetoacetāta esteriem uzņēma infrasarkanā starojuma absorbcijas spektrus. Paraugu uzklāja uz spektroskopa prizmas, pirms tam uzņemot fona absorbcijas spektru ar 32 atkārtojumiem, 4 cm^{-1} izšķirtspēju, starojuma diapazonā no 600 līdz 4000 cm^{-1} .



2.5. att. FTIR spektru uzņemšanai izmantotā iekārta

Viskozitātes mērījumi. Analīzi veica vadoties pēc DIN 53019 standarta, izmantojot Anton Paar MCR92 reometru (skat. 2.6. att.). Viskozitāti noteica, iestatot termostata temperatūru $25 \text{ }^\circ\text{C}$

un bīdes ātrumu no 1 līdz 1000 s^{-1} . Uz reometra cilindra uzklāja pilienu analizējamā parauga, mērīja griezes momentu. Viskozitāti noteica sintezētajam polirolam un acetoacetātam.



2.6. att. Izmantotais Anton Paar MCR92 reometrs

Cietvielu KMR mērījumi. Cietvielu KMR spektrus uzņēma izmantojot 18,8 T Bruker Avance III HD spektrometru. Paraugu ^{13}C spektrus ieguva to griežot zem maģiskā leņķa ar 16 kHz, izmantojot 3,2 mm H/F X Bruker zondi. Visus spektrus ieguva ar aizkavi 3,5 s un skenējumu skaitu 4096, kopējais eksperimenta laiks bija 4 h. Spektrus analizēja un attēloja, izmantojot Topspin 3.6.5 programmu.

GPC mērījumi. Paraugu GPC analīzes veica ar Agilent Infinity 1260 šķidrums hromatogrāfijas sistēmu, kas aprīkota ar degazatoru, autosampleru, refrakcijas indeksa detektoru un MALS detektoru (skat. 2.7. att.).



2.7. att. Izmantotā GPC hromatogrāfijas sistēma

Refrakcijas indeksa detektoru uzsarsēja līdz 35 °C, par plūsmas ātrumu izmantoja 1 mL/min. Par mobilo fāzi izmantoja tetrahidrofurānu ar plūsmas ātrumu 0,6 mL/min. Analīzei izmantoja divas secīgi savienotas analītiskās kolonnas.

TGA mērījumi. Termogravimetriskos mērījumus veica izmantojot Discovery TGA iekārtu (skat. 2.8. att.). Ar 0,5 mg precizitāti 10,0 mg parauga, kas sastāvēja no līdzīga lieluma fragmentiem, ievietoja platīna skalas parauga trauciņā. Pēc tam paraugu karsēja slāpekļa atmosfērā no 30 °C līdz 700 °C ar ātrumu 10 °C/min.



2.8. att. TGA mērījumiem izmantotā Discovery TGA iekārta

DMA mērījumi. DMA datus iegūva, izmantojot Mettler Toledo DMA/SDTA861^e iekārtu (skat. 2.9. att.). Mērījumus veica ar ātrumu 3 °C/min, amplitūdu 30 μm, frekvenci 1 Hz, maksimālo spēku 5 N, temperatūras diapazonā no -100 °C līdz 180 °C. Izmantoja oscilācijas režīmu. DMA eksperimentos testēja polimēru paraugus ar 13,00±0,20 mm diametru un 7,00±0,20 mm augstumu.



2.9. att. DMA mērījumiem izmantotā Mettler Toledo DMA/STDA861^e iekārta

Izmantojot DMA testa datus, pēc 2.6 vienādojuma aprēķināja šķērssaistīšanās blīvumu²⁶:

$$\nu_e = \frac{E'}{3RT'} \quad (2.6)$$

kur ν_e - šķērssaistīšanās blīvums, g/cm³;

T – temperatūra, K;

R – universālā gāzu konstante, Pa/(K·mol);

E' - uzkrājuma modulis, MPa.

Molekulmasu M_c aprēķināja pēc 2.7 vienādojuma:

$$M_c = \frac{3RT\rho}{E'}, \quad (2.7)$$

kur ρ – polimēra blīvums, g/cm³.

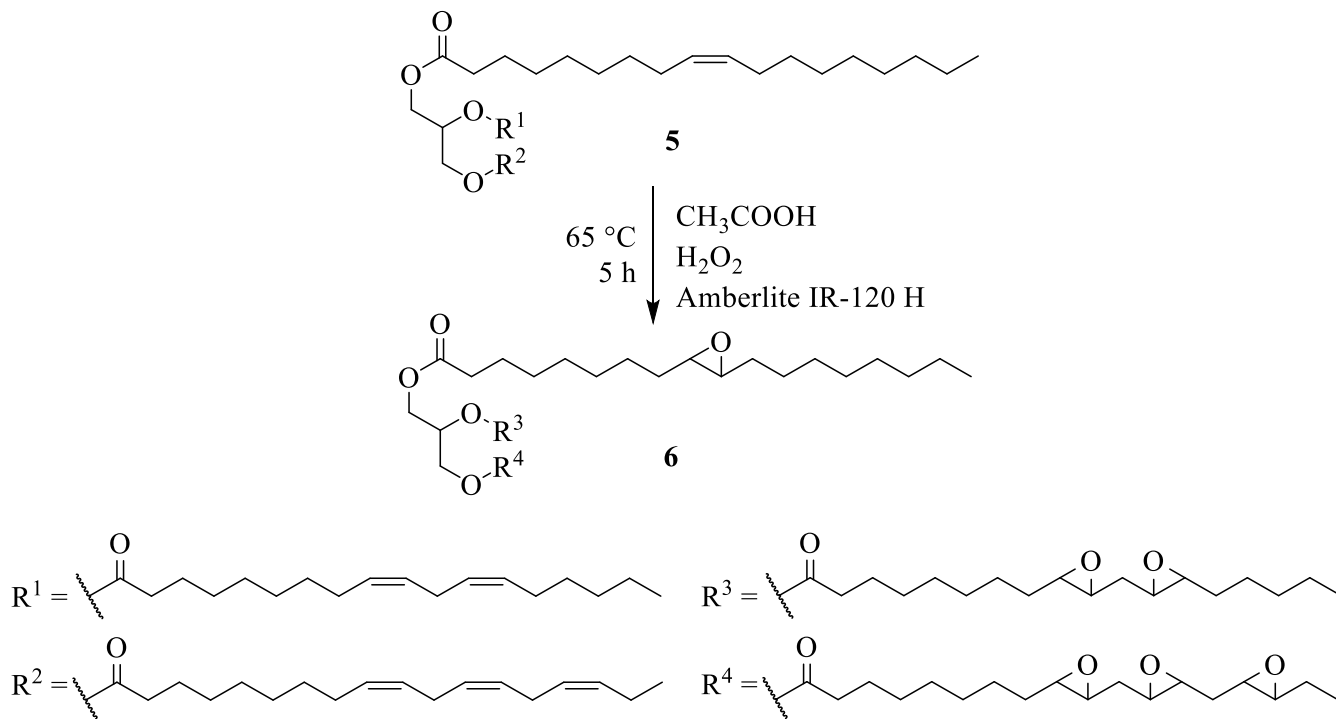
DSK mērījumi. DSK datus ieguva, izmantojot Metler Toledo DSC 823e kalorimetru un programmatūras STARe 9.00 versiju (skat. 2.10. att.). Parauga izgriezumu masa bija no 0,2 līdz 2,0 mg. Ar 0,15 mg precizitāti alumīnija parauga trauciņā iebēra 5,00 mg parauga. Alumīnija DSK trauku pārsegus presēja, izmantojot tīģeļu blīvēšanas presi. Testēšanu veica sildot, dzesējot un vēlreiz sildot. Pirmajā ciklā paraugs no 25 °C temperatūras tika sildīts līdz 180 °C un pēc tam atdzesēts līdz -50 °C temperatūrai, izmantojot slāpekļa plūsmu. Otrajā ciklā temperatūru paaugstināja līdz 180 °C, tad pazemināja līdz 25 °C. Izmantoja 10 °C/min temperatūras gradienta ātrumu.



2.10. att. DSK mērījumiem izmantotā Metler Toledo DSC 823e iekārta

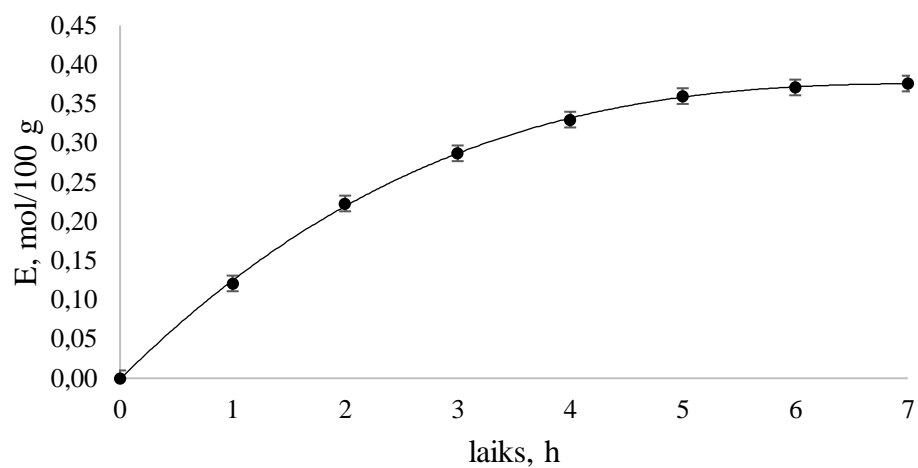
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Epoksidētās rapšu eļļas īpašību izvērtējums



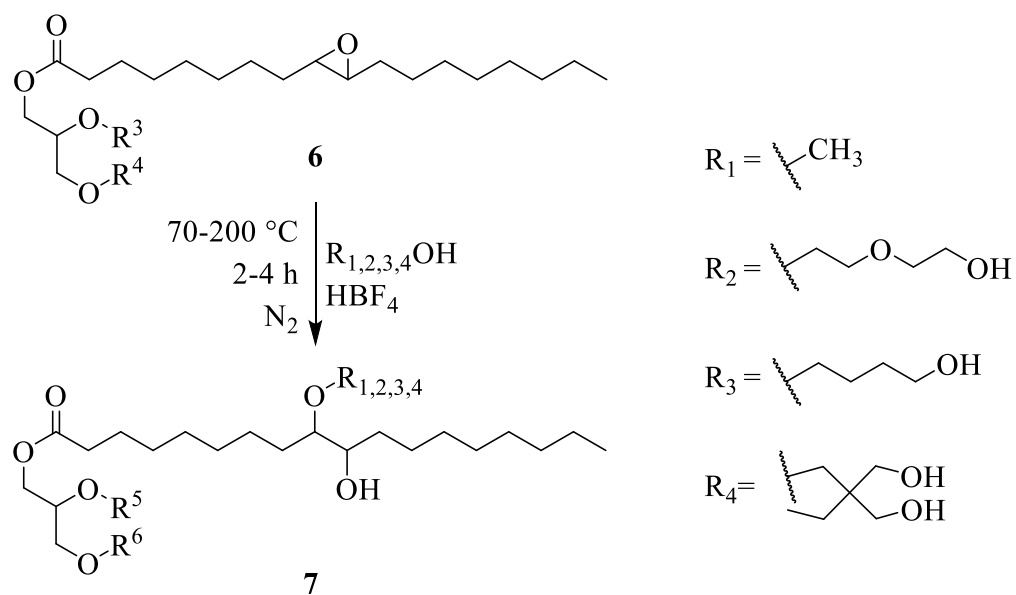
3.1. att. Rapšu eļļas epoksidācijas reakcija

Rapšu eļļas epoksidācijas reakcijas (skat. 3.1. att.) maisījuma epoksīda saturs reakcijas gaitā attēlots 3.2. att. Dati iegūti no rapšu eļļas epoksidācijas, kas veikta pirms darbā aprakstītās sintēzes, ik pēc stundas paņemot paraugu no reakcijas maisījuma, to mazgājot un ietvaicējot tāpat, kā aprakstīts epoksidācijas darba gaitā. Attēlā redzams, ka starp 5. un 6. stundu kopš peroksīda pievienošanas sākuma epoksīda saturs būtiski nepieaug, tāpēc 5 stundas izvēlētas par optimālo reakcijas ilgumu. Epoksīda saturu nosaka, lai būtu iespējams aprēķināt izejvielu nepieciešamo daudzumu poliola sintēzes reakcijā. Darbā aprakstītās epoksidācijas reakcijas produkta epoksīda daudzums noteikts $0,372\text{ mol}/100\text{ g}$.

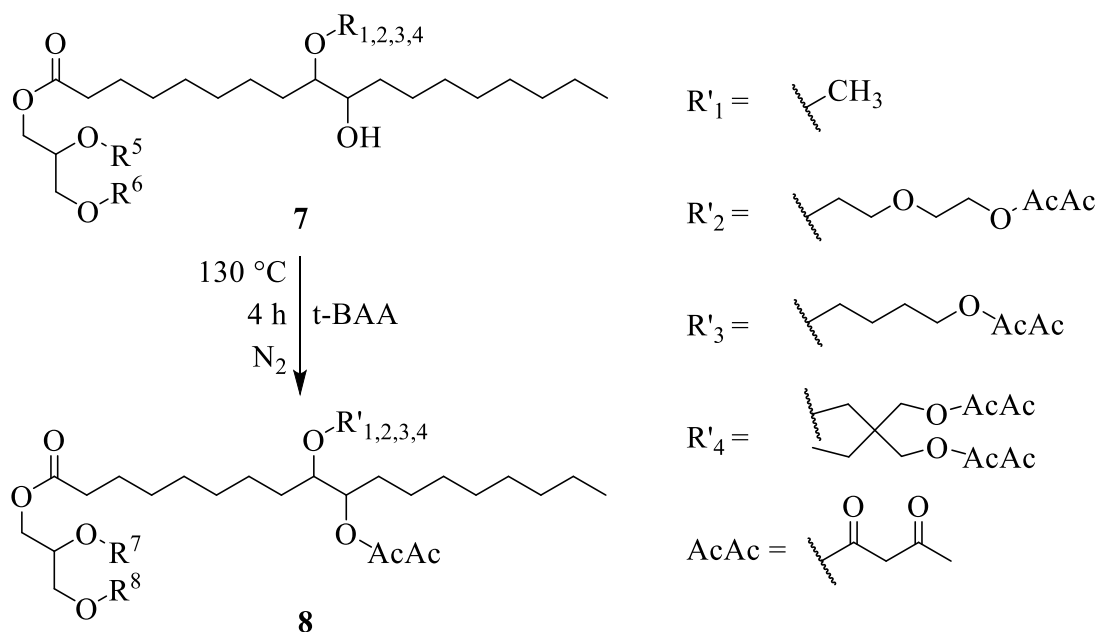


3.2. att. Epoksīda saturs atkarībā no reakcijas laika

3.2. Sintezētā poliola un acetoacetāta īpašību izvērtējums



3.3. att. Poliolu sintēzes reakcija



3.4. att. Acetoacetāta esteri sintēze

Sintezētā poliola un acetoacetāta analīžu rezultāti apkopoti 3.1. tabulā. Katram sintezētajam poliolam (skat. 3.3. att.) izmantoja akronīmu atbilstoši izmantotajam spirtam: ERO_MeOH, ERO_BD, ERO_DEG, ERO_TMP, taču acetoacetātiem (skat. 3.4. att.): ERO_MeOH_AA, ERO_BD_AA, ERO_DEG_AA, ERO_TMP_AA.

3.1. tabula

Sintezēto poliolu un acetoacetātu raksturlielumi

Analīts	OH _{sk} , mg KOH·g ⁻¹	Viskozitāte, mPa·s; 25 °C; ($\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$)	Skābes skaitlis, mgKOH·g ⁻¹
ERO_MeOH	120±10	7425,0	<5
ERO_MeOH_AA	25±5	6300,0	<5
ERO_BD	305±5	34880,0	<5
ERO_BD_AA	50±5	5264,5	<5
ERO_DEG	275±5	22960,0	<5
ERO_DEG_AA	50±5	3780,0	<5
ERO_TMP	380±10	415000,0	<5
ERO_TMP_AA	60±5	25185,0	<5

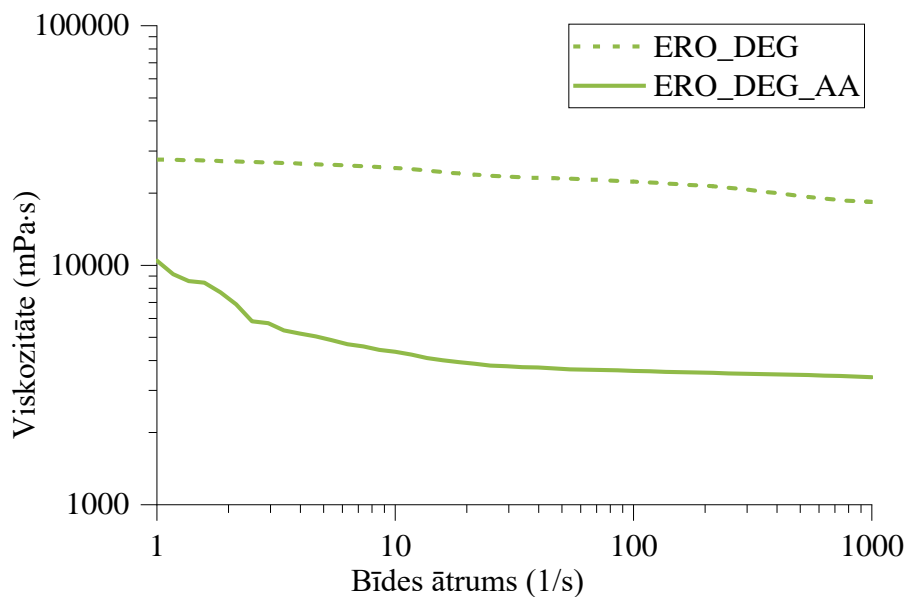
3.1. tabulā redzams, ka acetoacetātiem, salīdzinot ar tiem atbilstošajiem polioliem, ir zemāks hidroksilskaitlis un viskozitāte. Hidroksilskaitļa samazināšanās pamatojama ar -OH grupu aizvietošanu ar acetoacetātgrupām. Lai gan t-BAA pievienots stehiometriski attiecībā pret -OH grupām, aizvietošana nav notikusi pilnīgi, uz ko norāda tas, ka acetoacetātu hidroksilskaitlis nav 0 mg KOH/g, bet gan robežās no 25 līdz 60 mg KOH/g. Nepilnīgo aizvietošanu var skaidrot ar to, ka ne visas -OH grupas poliolu molekulās ir stēriski pieejamas reakcijas norisei.

Tā kā izmantoja spirtus ar dažādu funkcionalitāti, iegūto bio-poliolu hidroksilskaitļi atšķīrās vairāk nekā trīs reizes. Poliolu ar augstāko hidroksilskaitli (380 ± 10 mg KOH/g) ieguva, kā reaģentu izmantojot trifunkcionālo TMP, bet poliolu ar zemāko hidroksilskaitli (120 ± 10 mg KOH/g) ieguva, kā spirtu izmantojot MeOH.

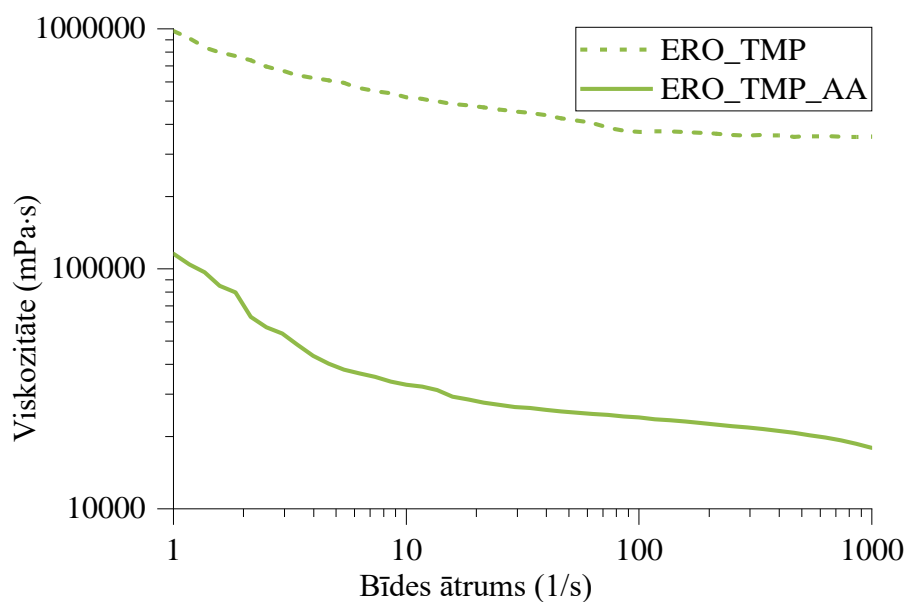
Rapšu eļļai kā triglicerīdam nav brīvu taukskābju, līdz ar to skābes skaitlis ir pietiekami zems (<5 mgKOH/g) gan izejvielai, gan epoksidācijas produktam, lai skābes saturs netraucētu produkta tālāku izmantošanu

3.3. Viskozitātes mērījumu rezultāti

Viskozitāte visiem sintezētajiem polioliem un atbilstošajiem acetoacetātiem bija atkarīga no bīdes ātruma. Visi paraugi uzrādīja pseidoplastisku plūstamību, t. i., palielinoties bīdes ātrumam, viskozitāte samazinājās.

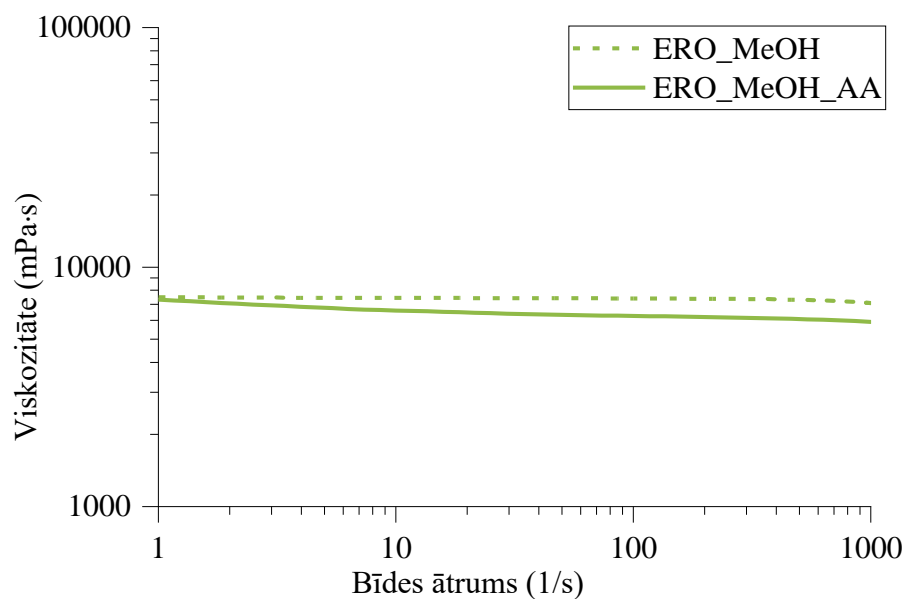


3.5. att. No DEG sintezētā bio-poliola un acetoacetāta viskozitāte atkarībā no bīdes ātruma



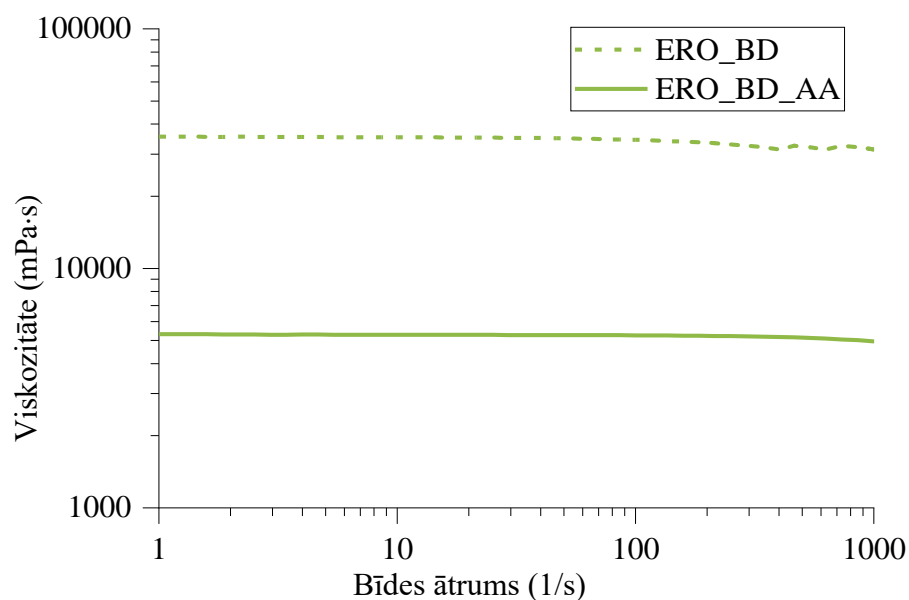
3.6. att. No TMP sintezētā bio-poliola un acetoacetāta viskozitāte atkarībā no bīdes ātruma

ERO_DEG un ERO_TMP polioliem un to atbilstošajiem acetātiem viskozitāte bija vairāk atkarīga no pieliktā bīdes ātruma, nekā no MeOH un BD sintezētajiem polioliem un acetoacetātiem, kam viskozitāte samazinājās pakāpeniskāk, palielinoties bīdes ātrumam (skat. 3.5., 3.6. att.).



3.7. att. No MeOH sintezētā bio-poliola un acetoacetāta viskozitāte atkarībā no bīdes ātruma

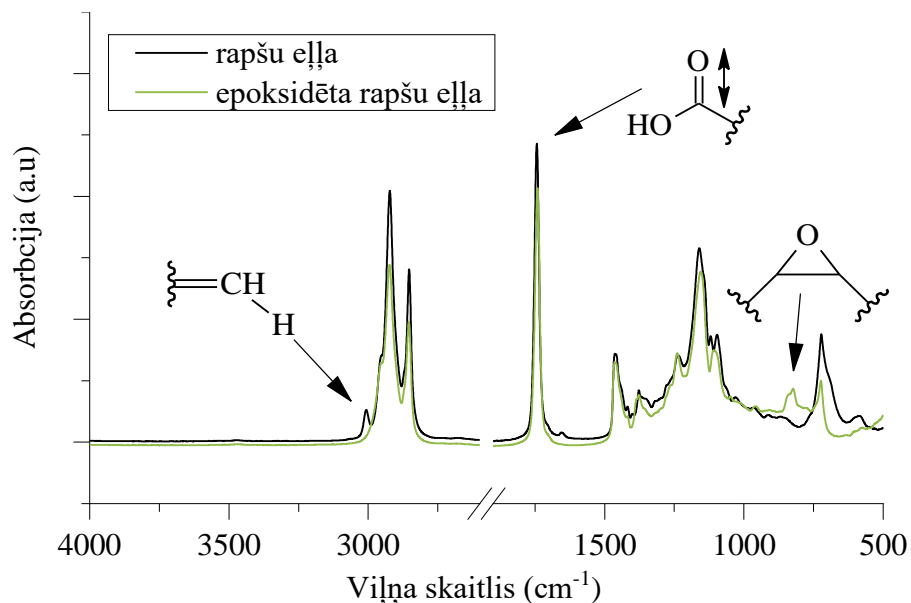
Atkarībā no bīdes ātruma, bio-poliola ERO_MeOH viskozitāte samazinājās no 7500 līdz 7077 mPa·s un no 7320 līdz 5900 mPa·s acetoacetātam ERO_MeOH_AA (skat. 3.7. att.)



3.8. att. No BD sintezētā bio-poliola un acetoacetāta viskozitāte atkarībā no bīdes ātruma

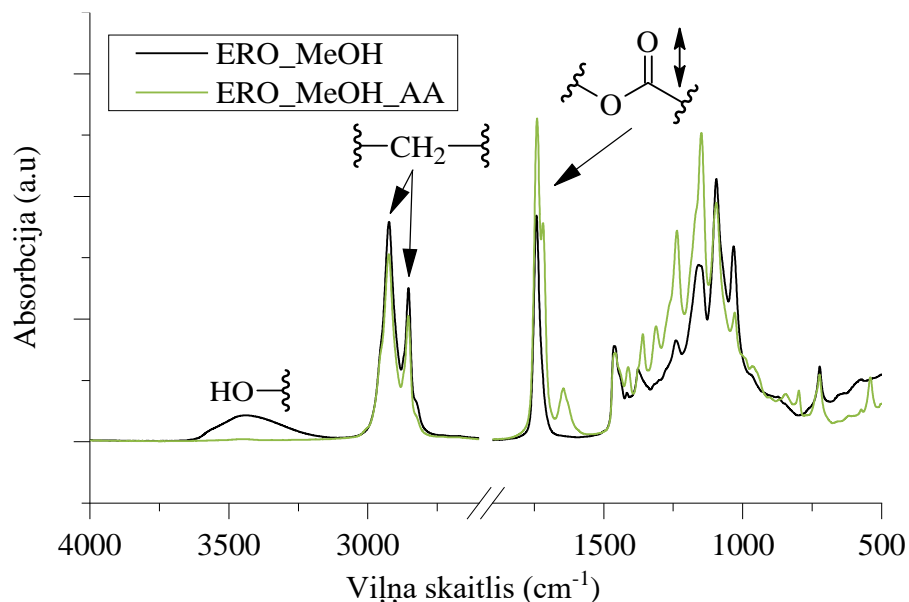
Bio-poliola ERO_BD viskozitāte samazinājās no 35500 līdz 31400 mPa·s, bet ERO_BD_AA - no 5300 līdz 4900 mPa·s (skat. 3.8. att.). Novēroja, ka augstāka viskozitāte bija bio-polioliem, kuriem bija arī augstākas hidroksilskaitļa vērtības. Šo sakarību varētu izskaidrot ar pastiprinātu starpmolekulāro ūdeņraža saišu veidošanos. Pēc poliolu acetoacetilēšanas viskozitāte ievērojami samazinājās, kas skaidrojams ar to, ka poliolā starp -OH grupām veidojas ūdeņraža saites, kas nodrošina augstu viskozitāti, taču acetoacetātā šīs grupas ir aizvietotas ar acetoacetātgrupām, kam nav tik spēcīgu savstarpējo mijiedarbību.²⁷ Viskozitātes samazināšanās ir būtiska materiāla turpmākajam rūpnieciskajam pielietojumam, jo zemākas viskozitātes savienojumi ļauj izmantot vienkāršākas konstrukcijas sūkņus un veicina lielāku polimēru komponentu sajaukšanas efektivitāti.²⁸

3.4. FTIR spektru analīze

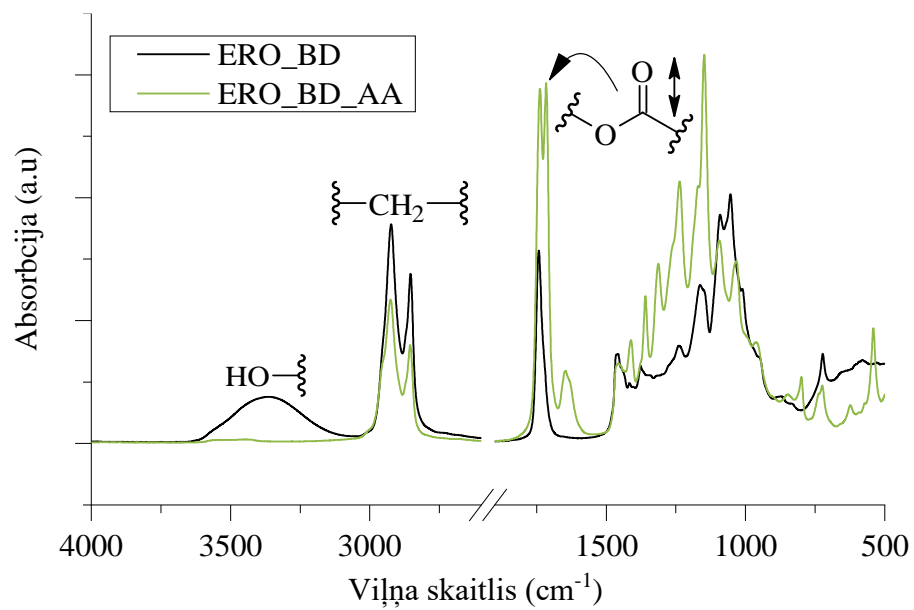


3.9. att. Rapšu eļļas un epoksidētas rapšu eļļas FTIR absorbcijas spektri

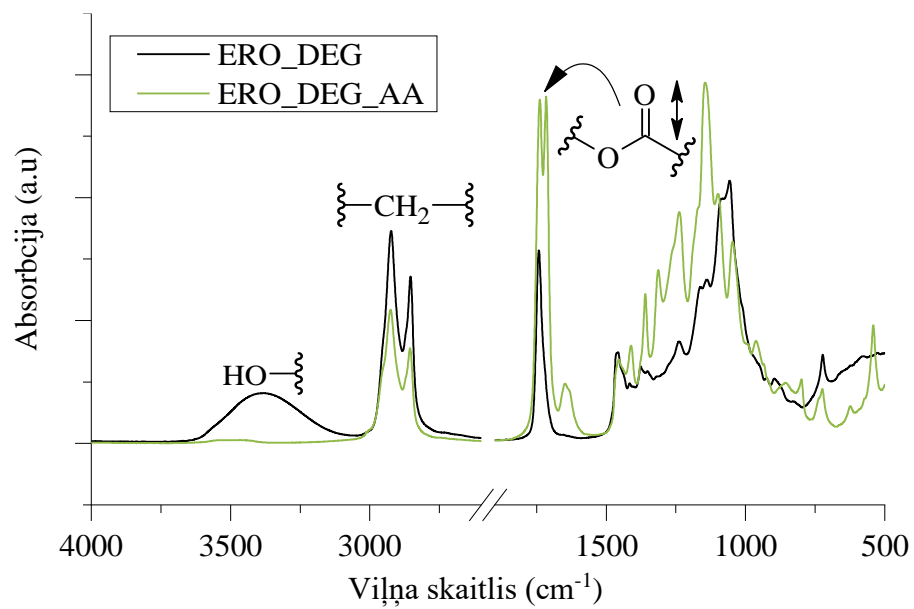
Rapšu eļļas un epoksidētās rapšu eļļas FTIR absorbcijas spektri aplūkojumi 3.9. attēlā. Attēlā redzams, ka, salīdzinot eļļas un epoksidētās eļļas spektrus, epoksidētās eļļas spektrā absorbcijas josla pie $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ ($=\text{C-H}$) un 1750 cm^{-1} (C=O) ir mazāk intensīva, taču pie $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) absorbcijas josla ir vairāk intensīva, kas liecina par veiksmīgu oksirāna gredzenu ievadīšanu dubultsaišu vietā, ko apliecina arī titrimetrisko analīžu rezultāti.



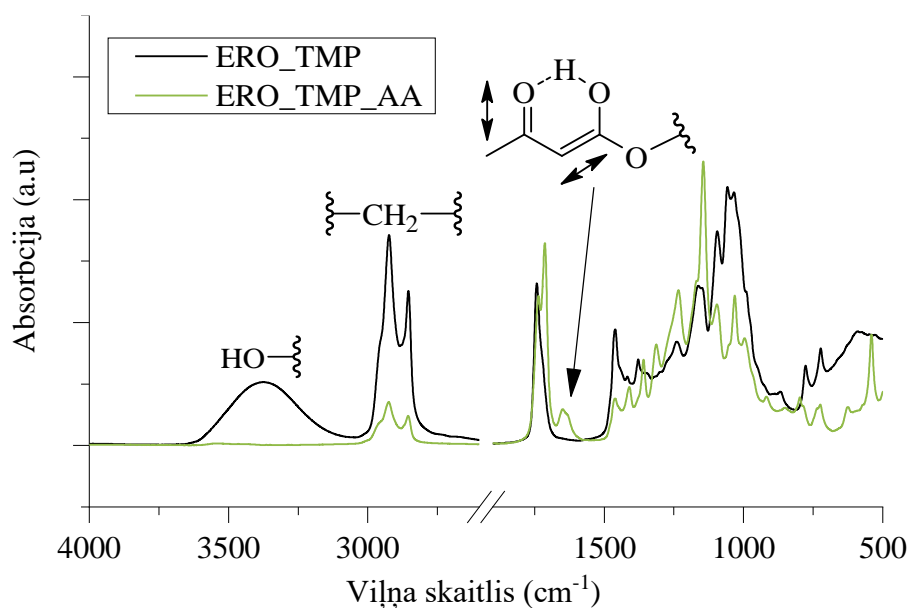
3.10. att. No MeOH sintezētā poliola un acetoacetāta FTIR absorbcijas spektri



3.11. att. No BD sintezētā poliola un acetoacetāta FTIR absorbcijas spektri



3.12. att. No DEG sintezētā poliola un acetoacetāta FTIR absorbcijas spektri

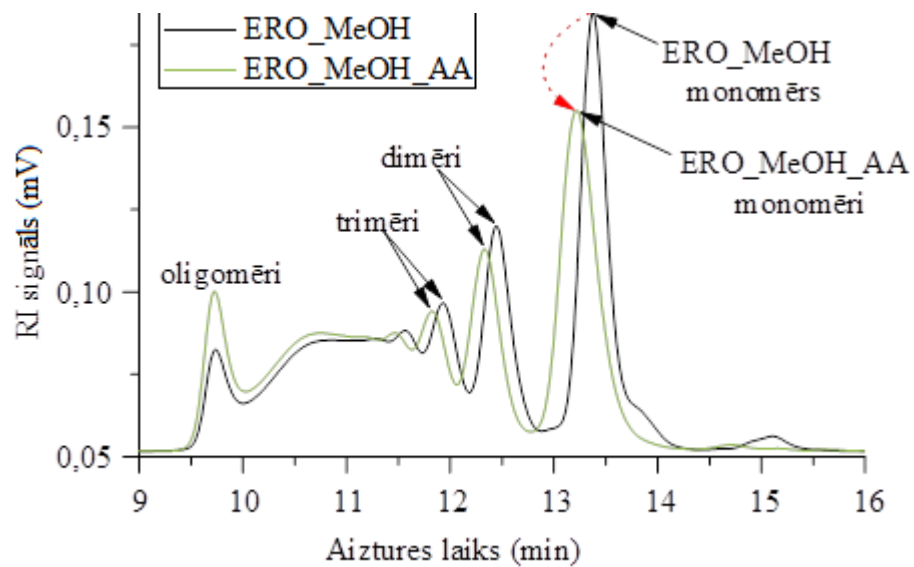


3.13. att. No TMP sintezētā poliola un acetoacetāta FTIR absorbcijas spektri

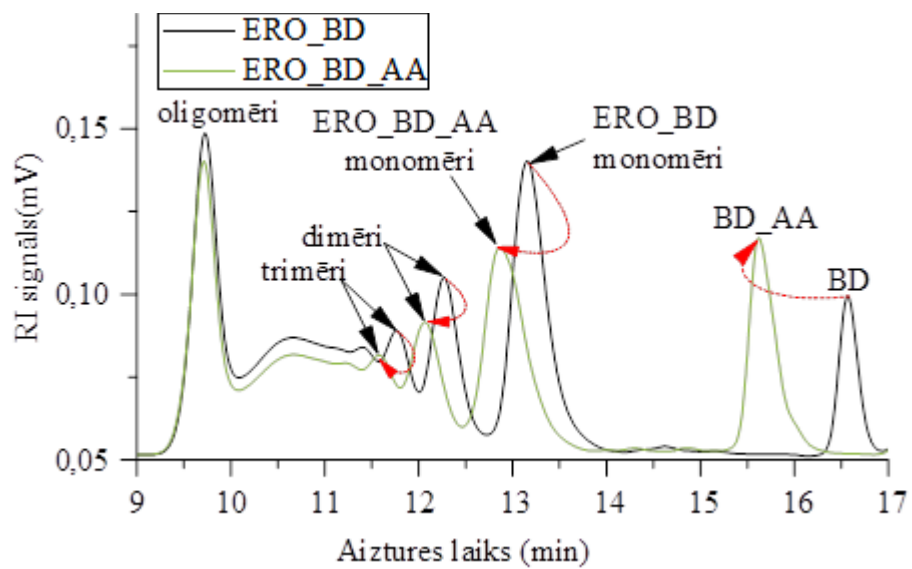
Sintezēto poliolu un acetoacetātu FTIR absorbcijas spektri aplūkojami 3.10.-3.13. attēlos. Visiem sintezētajiem bio-polioliem novēroja absorbcijas joslas pie ~ 2920 un 2850 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$), turklāt visi četri bio-polioli uzrādīja karbonilestera grupas saišu vibrācijas pie $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$). Visiem sintezētajiem bio-polioliem starp 3600 un 3100 cm^{-1} novērojama plata absorbcijas josla ($\text{O}-\text{H}$), acetoacetātu spektros šādas joslas gandrīz tikpat kā nav, kas liecina par veiksmīgu acetoacetilēšanas procesa norisi un to apstiprina arī titrēšanas rezultāti. Sintezētajiem bio-polioliem $-\text{OH}$ absorbcijas joslas intensitāte bija atkarīga no izmantotā spirta funkcionalitātes – jo augstākas funkcionalitātes spirts tika izmantots, jo intensīvāka absorbcijas josla bija novērojama, kas sakrīta ar datiem, kas iegūti, izmantojot titrimetrijas metodes.

Acetoacetātu FTIR spektros novērojama intensīva absorbcijas josla pie $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$), kas atbilst saišu svārstībām esteru karbonilgrupā, kā arī acetoacetātgrupu saturošiem savienojumiem raksturīga josla pie $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$), kas nav novērojama poliolu spektros.

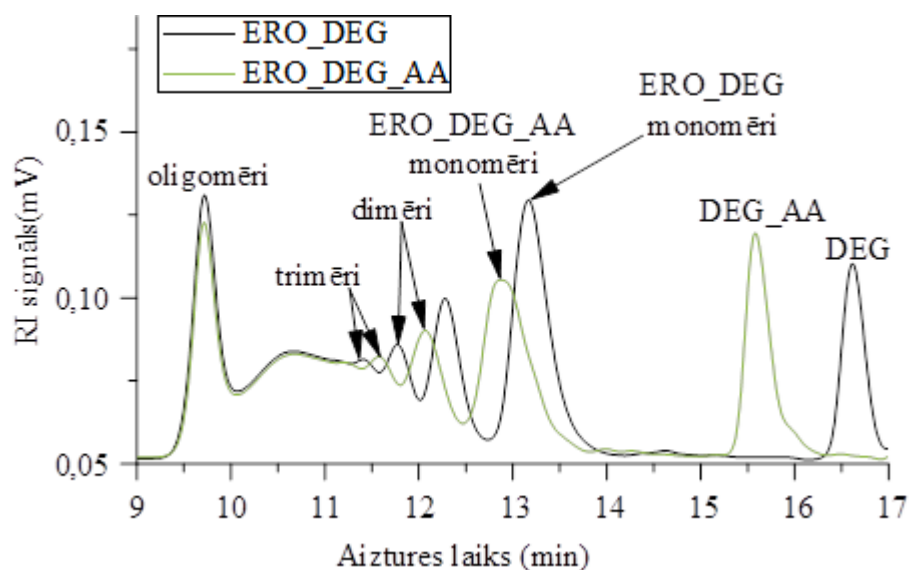
3.5. GPC rezultātu analīze



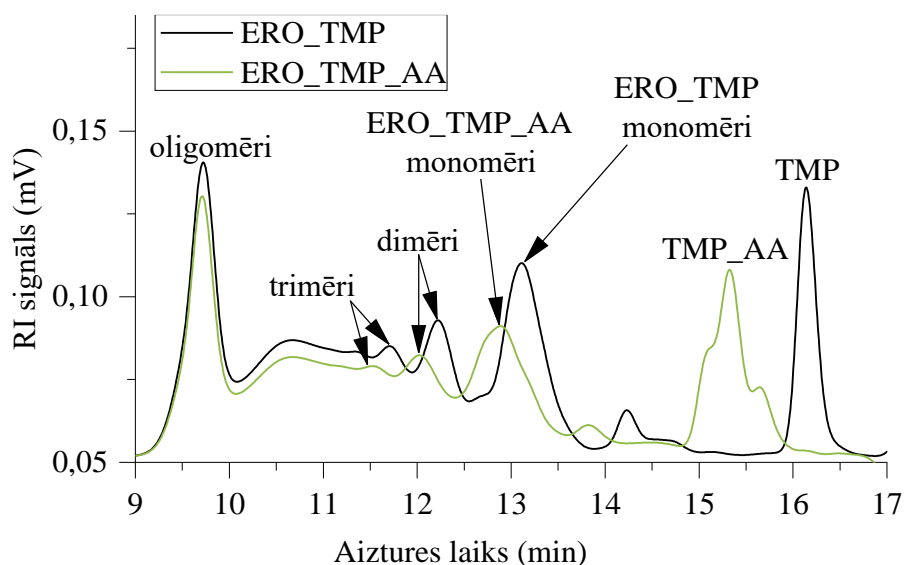
3.14. att. GPC hromatogrammas no MeOH sintezētajam bio-poliolam un acetoacetātam



3.15. att. GPC hromatogrammas no BD sintezētajam bio-poliolam un acetoacetātam



3.16. att. GPC hromatogrammas no DEG sintezētajam bio-poliolam un acetoacetātam

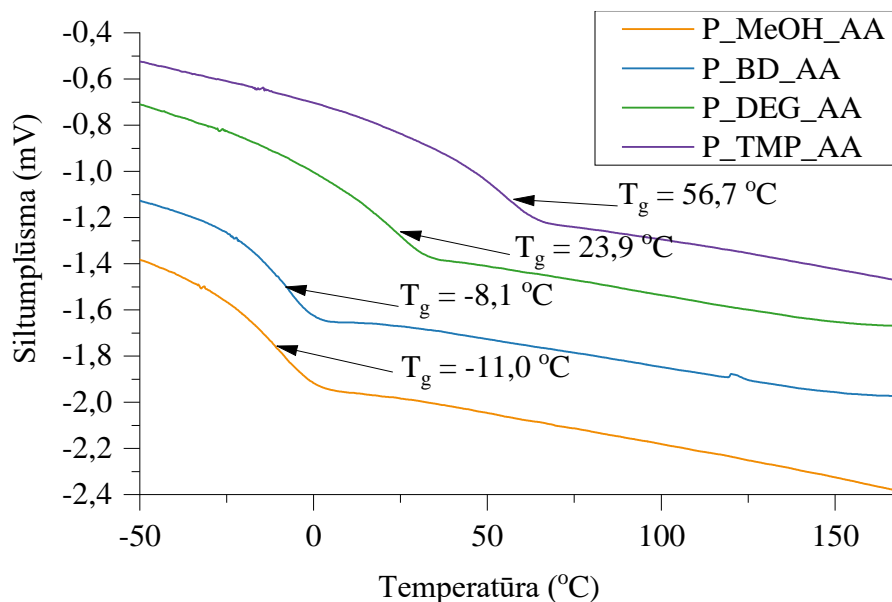


3.17. att. GPC hromatogrammas no TMP sintezētajam bio-poliolam un acetoacetātam

Sintezēto poliolu un acetoacetātu GPC hromatogrammas ir parādītas 3.14.-3.17. attēlos. No hromatogrammām var novērot, ka pēc epoksidētās rapšu eļļas struktūrā esošo oksirāna grupu atvēršanas ar dažādiem spirtiem, sintezētie polioli un acetoacetāti veido monomērus, dimērus, trimērus un oligomērus. Pēc poliolu acetoacetilēšanas reakcijas novērojams, ka hromatogrammas signāli ir nobīdījušies un aiztures laiki ir samazinājušies, tādējādi norādot uz molekulas palielināšanos. Pie aptuveni 16 minūtēm poliolu spektros bija vērojams brīvā neizreaģējušā spirta radītais signāls. Pēc acetoacetilēšanas attiecīgajam produktam bija samazināts aiztures laiks, kas

norāda, ka atlikušais spirts ir izreaģējis ar t-BAA. Lai gan sintezētie bio-poliolioli sastāv no ļoti sazarotu atvasinājumu maisījuma monomēru, dimēru, trimēru un oligomēru veidā, tie satur brīvas hidroksilgrupas, kuru vietā iespējams ieviest β -ketoesteru grupas. Turklāt pēc acetoacetilēšanas iegūtajiem produktiem ir acetoacetāta grupas, kas piemērotas tālākai izmantošanai polimēru materiālu izstrādē.

3.6. DSK rezultātu analīze

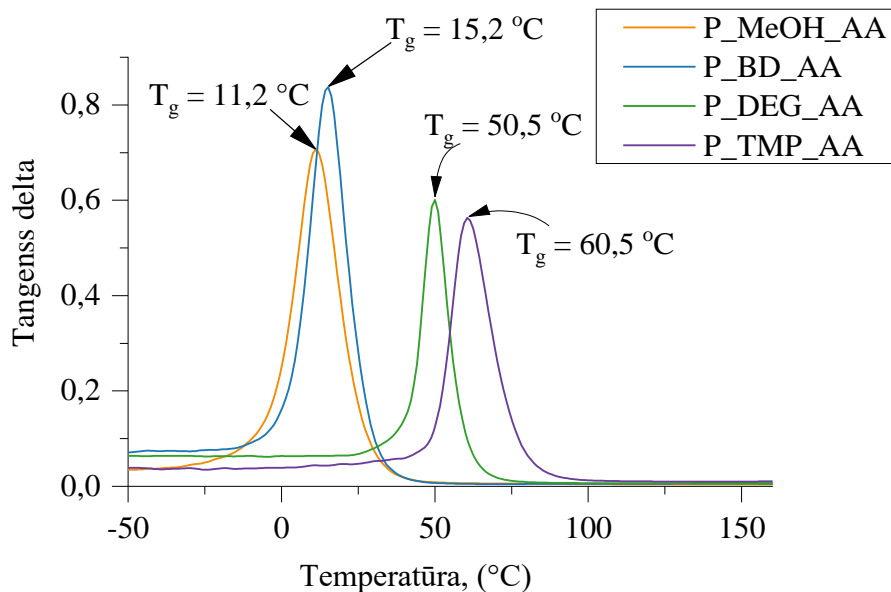


3.18. att. Iegūto polimērmateriālu DSK līknes

Iegūto polimērmateriālu DSK līknes redzamas 3.18. attēlā. Stiklošanās temperatūra T_g tika noteikta kā viduspunkta temperatūra, kas atbilst pusei no siltuma plūsmas starpības starp ekstrapolēto sākuma un ekstrapolēto beigu temperatūru. Materiālu stiklošanās temperatūras svārstījās no -11,0 °C līdz 56,7 °C. Zemākā stiklošanās temperatūra bija no MeOH iegūtajam materiālam, pēc kā sekoja no BD un DEG iegūtie materiāli. Visaugstāko stiklošanās temperatūru noteica polimēram, kura ieguvē izmantots TMP.

3.7. DMA rezultātu analīze

Visu polimērmateriālu DMA tangenss delta līknēs novērojams tikai viens izteikts signāls, kas norāda uz labu polimēru paraugu homogenitāti (skat. 3.19. att.).



3.19. att. Iegūto polimērmateriālu DMA līknes

No DMA noteiktie polimērmateriālu raksturlielumi apkopoti 3.2. tabulā. Lai gan stiklošanās temperatūras atšķirās starp DSK un DMA analīzē iegūtajiem rezultātiem, bija vērojamas vienādas likumsakarības. DMA iegūtās stiklošanās pārejas temperatūras bija augstākas nekā no DSK līknēm iegūtās. Ir zināms, ka ar DMA metodi iespējams precīzāk noteikt stiklošanās temperatūru nekā ar DSK metodi.²⁹

No iegūtajiem DMA datiem noteica šķērssaistīšanās blīvumu un polimēra molekulmasu. Redzams, ka polimēru šķērssaistīšanās blīvumu un molekulmasu būtiski ietekmē sintezēto bio-poliolu funkcionalitāte. Polimēriem, kuru ieguvē izmantoja augstākas funkcionalitātes spirtu, šķērssaistīšanās blīvums bija lielāks, attiecīgi molekulmasa starp šķērssaitēm mazāka. P_TMP_AA bija viszemākā molekulmasa (420 g/mol) un lielākais šķērssaistīšanās blīvums ($2,7903 \cdot 10 \text{ mol/cm}^3$). Turpretī, kā Maikla donoru izmantojot ERO_MeOH_AA, ieguva vislielāko molekulmasu (1003 g/mol) un mazāko šķērssaistīšanās blīvumu ($1,0768 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$).

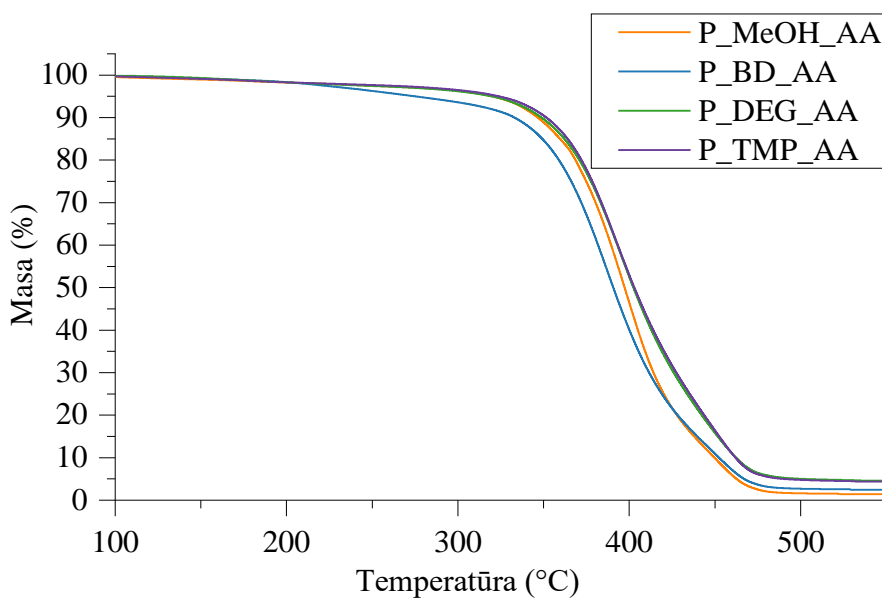
Lielāku polimēra šķērssaistīšanās blīvumu sasniedza, izmantojot augstākas funkcionalitātes spirtus, kuru polimēriem attiecīgi bija arī augstākas stiklošanās temperatūras (skat. 3.2. tabulu).

Iegūto polimērmateriālu stiklošanās temperatūra T_g , uzkrājuma modulis E' , blīvums ρ , šķērssaistīšanās blīvums v_e , molekulasmasa M_c .

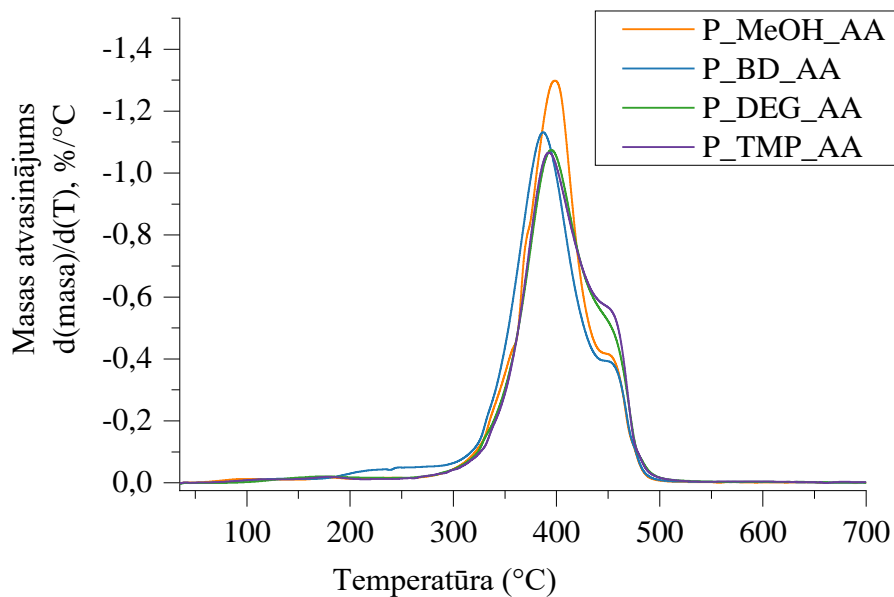
Paraugs	T_g , °C	Max. tanδ	E' pie T_g+50 °C, MPa	ρ , g/cm ³	v_e , 10 ⁻³ mol/cm ³	M_c , g/mol
P_MeOH_AA	11,2	0,7035	8,98	1,0796	1,0768	1003
P_BD_AA	15,2	0,8374	9,95	1,1375	1,1790	965
P_DEG_AA	50,5	0,6009	22,70	1,1704	2,4357	481
P_TMP_AA	60,5	0,5636	26,70	1,1727	2,7902	420

3.8. TGA rezultātu analīze

Iegūto polimēru TGA līknes redzamas 3.20. un 3.21. attēlos. Visi polimēri, izņemot P_BD_AA, bija termiski stabili un līdz aptuveni 300 °C nebija novērojams būtisks masas zudums, pretēji tradicionālajiem poliuretāna materiāliem bez īpašām termisko stabilizatoru piedevām, kas sadalās 200-300 °C temperatūrā.³⁰



3.20. att. Iegūto polimēru TGA līknes



3.21. att. Iegūto polimēru TGA pirmās kārtas atvasinājuma dm/dT līknes

Pirmais polimēra materiāls, kas zaudēja 5 % no masas, bija no BD iegūtais (skat. 3.3. tabulu). Temperatūra, pie kuras notika 5 % masas zudums, bija 275 °C. Visiem pārējiem polimēriem temperatūra, kurā notika 5 % masas zudums, bija aptuveni 320 °C. Var novērot, ka no BD izstrādātais polimērs ātrāk sasniedza temperatūru, kas atbilst katram masas zudumam. Iemeslu, kāpēc no BD iegūtajam polimēram ir zemākas sadalīšanās temperatūras dažādiem masas zudumiem, šī projekta ietvaros nenoskaidroja. Vislielākais ogleis atlikums pie 700 °C palika pēc no DEG iegūtā polimēra sadalīšanās. Kopumā TGA sadalīšanās līknes ir diezgan līdzīgas.

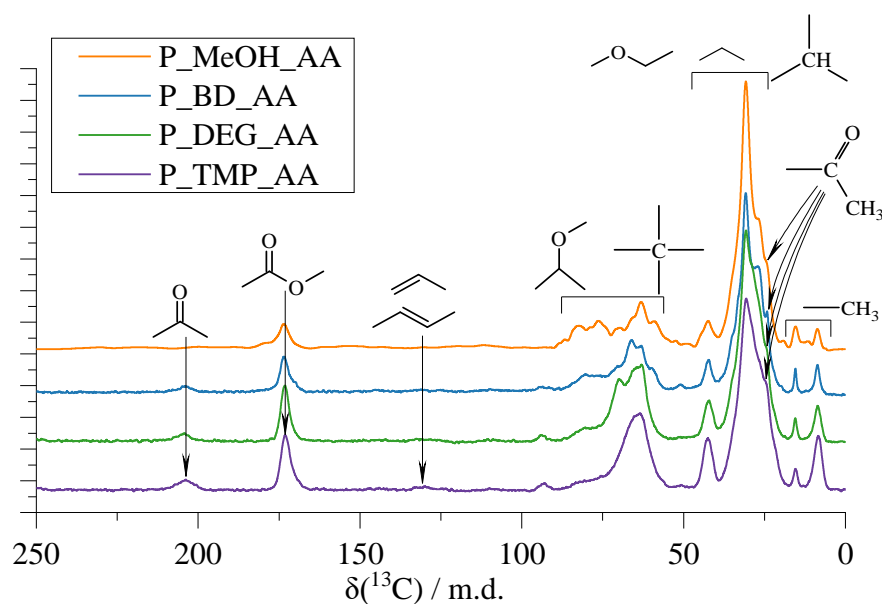
3.3. tabula

Iegūto polimērmateriālu TGA dati

Paraugs	$T_{m5\%}$, °C	$T_{m10\%}$, °C	$T_{m25\%}$, °C	$T_{m50\%}$, °C	Atlikums, %
P_MeOH_AA	320,1	346,7	374,9	397,3	1,28
P_BD_AA	275,1	333,0	366,2	390,7	2,14
P_DEG_AA	319,7	348,8	377,7	402,4	4,08
P_TMP_AA	323,9	351,6	378,4	403,0	3,77

3.9. Cietvielu KMR

Visu izstrādāto polimēru materiālu būtisko ^{13}C ķīmisko nobīžu cietvielu KMR spektri ir attēloti 3.22. attēlā.



3.22. att. Iegūto polimērmateriālu cietvielu KMR spektri

Visu izstrādāto polimēru cietvielu KMR spektri ir attēloti 3.22. attēlā. Iegūto polimēru metilgrupas ^{13}C ķīmiskās nobīdes signāls parādījās pie 8.4-8.9 un 15.3-15.6 m.d. $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ atbilstošais ^{13}C signāls novērojams diapazonā no 24.1 līdz 24.3 m.d. Redzams, ka no 24.4 līdz 42.7 m.d. pārklājas vairāki signāli, kas pārstāv attiecīgi $-\text{CH}_2-$; $>\text{CH}-$; $-\text{O}-\text{CH}_2-$ grupu otrējos un trešējos oglekļa atomus. $>\text{CH}-$ grupai ir izšķiroša nozīme polimerizācijas identificēšanā, reaģējot acetoacetāta grupai ar akrila grupu. Analizējot cietvielu KMR spektrus katram no iegūtajiem polimēriem, konstatēja ^{13}C signālus ar ķīmisko nobīdi no 51.1 līdz 84.4 m.d. Šis diapazons atbilst ^{13}C signālam $>\text{CH}-\text{O}-$ grupā, kas veidojas poliola sintēzē. Šajā pašā diapazonā ir novērojams arī ^{13}C signāls atbilstošajam ceturtējam oglekļa atomam $>\text{C}<$, kas norāda uz Maikla nukleofilo pievienošanās reakciju starp akrila grupu un acetoacetāta grupu. Iegūto polimēru karbonilestera grupai atbilstošā ^{13}C ķīmiskā nobīde novērojama 173.3-173.6 m.d. diapazonā. Šī signāla intensitāte pieauga, palielinoties polimēra ieguvē izmantotā acetoacetāta hidroksilskaitļa vērtībai, rezultātā ieguva vairāk karbonilestergrupu. Ķīmiskā nobīde 203.9-204.6 m.d. diapazonā raksturīga ketonu grupas karbonilogleklim, arī šī signāla intensitāte palielinājās līdz ar hidroksilskaitļa vērtību.

No BD un TMP iegūtajiem materiāliem novērojams signāls pie 131.5 un 130.5 m.d., kas atbilst dubultsaitēm. No MeOH un DEG iegūto materiālu spektros šī signāla nav, kas nozīmē, ka reakcija ar akrilātu un iegūto Maikla donoru ir notikusi gandrīz pilnībā. Taču BD un TMP polimēriem novērojama neliela dubultsaites signāla intensitāte, kas norāda uz neizreagējušu TMPTA. Analizējot šos cietvielu KMR rezultātus, jāņem vērā arī tas, ka taukskābju

ķēžu ^{13}C dubultsaišu un akrilāta dubultsaišu ķīmisko nobīžu signāli var pārklāties, tomēr, tā kā dubultsaišu konversija bija gandrīz pilnīga, izslēdza varbūtību, ka taukskābju ķēžu dubultsaišu signāli novērojami spektros, un BD un TMP polimēru ķīmiskās nobīdes signāli pie 131.5 un 130.5 m.d. norāda tikai uz neizreaģējuša TMPTA dubultsaitēm.

SECINĀJUMI

1. No epoksidētas rapšu eļļas sintezēja bio-poliolus, izmantojot zemākas funkcionalitātes spirtu iegūstot poliolu ar zemāku hidroksilskaitli un viskozitāti, taču, izmantojot augstākas funkcionalitātes spirtu iegūstot poliolu ar augstāku hidroksilskaitli un viskozitāti.
2. Transesterificēšanas reakcijā no sintezētajiem polioliem ieguva acetoacetāta esterus, kuru hidroksilskaitlis un viskozitāte palielinājās līdz ar izmantotā spirta funkcionalitātes palielināšanos.
3. Iegūtie rezultāti liecina, ka izstrādāto polimēru materiālu var pielāgot atbilstoši lietojuma vajadzībām ar iespēju iegūt stiklveida polimēru, kā arī polimēru, kas istabas temperatūrā ir gumijveida.
4. No atjaunojamiem resursiem iegūtie polimērmateriāli ir termiski stabilāki, nekā tradicionālie poliuretāna materiāli bez īpašām termisko stabilizatoru piedevām.
5. Kā izejvielu izmantojot augstākas funkcionalitātes spirtu, iegūtā polimēra šķērssaistīšanās blīvums, stiklošanās temperatūra un uzkrāšanās modulis bija lielāki, bet molekulmasa starp šķērssaitēm bija mazāka.
6. Pētījuma metodika paver iespējas aizvietot tradicionālās poliuretāna materiālu izejvielas ar atjaunojamām, lai iegūtu videi draudzīgāku materiālu.
7. Turpmākajos pētījumos varētu izpētīt dažādu akrilātu funkcionalitātes ietekmi polimērmateriālu īpašībām, kā arī iegūt akrilātus no atjaunojamiem resursiem.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- (1) Xia, Y.; Larock, C. Vegetable Oil-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Green Chem.*, **2010**, *12*, 1893 – 1909. DOI:10.1039/C0GC00264J
- (2) Cifarelli, A. Flexible Polyurethane Foams from Epoxidized Vegetable Oils and a Bio-Based Diisocyanate. *Polymers*. **2021**, *13*(4), 612. DOI: 10.3390/polym13040612
- (3) Gamage, P., K.; O'Brien, M.; Karunanayake, L. Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid – optimised to industrial scale. *J. Natn. Sci.* **2009**, *37*, 229 – 240. DOI: 10.4038/jnsfsr.v37i4.1469
- (4) Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*; Rapra Technology: Shawbury, United Kingdom, 2005; Vol. 586; pp 5-7. ISBN 978-1-84735-035-0
- (5) Pomilovskis, R.; Mierina, I.; Benes, H.; Trhlíková, O.; Abolins, A.; Fridrihsone, A.; Kirpluks, M. The Synthesis of Bio-Based Michael Donors from Tall Oil Fatty Acids for Polymer Development. *Polymers*. **2022**, *14*(19), 4107; DOI: 10.3390/polym14194107
- (6) Eihe, D. Maikla donora monomēra sintēze no rapšu eļļas sintezēta bio-poliola. Kurša darbs, **2022**.
- (7) Kirpluks, M., Kalnbunde, D., Benes, H., Cabulis, U. Natural oil based highly functional polyols as feedstock for rigid polyurethane foam thermal insulation. *Industrial Crops and Products*. **2018**, Volume 122, pp. 628–632. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.06.040
- (8) Lauksaimniecības kultūraugu sējumu platība, kopraža un vidējā ražība <https://stat.gov.lv/lv/statistikas-temas/noz/lauksaimn/tabulas/lag020-lauksaimniecibas-kulturaugu-sejumu-platiba-kopraza> (skatīts 23.11.2022.)
- (9) Sharma, V., Kundu, P. P. Condensation polymers from natural oils. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1199–1215. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.07.004
- (10) Garrett, T. M.; Du, X. X. Polyols from plant oils and methods of conversion. US20080076901 A1, Mar 27, 2008
- (11) Gupta, R.; McRoberts, R.; Yu, Z.; Smith, C.; Sloan, W., You, S. Life cycle assessment of biodiesel production from rapeseed oil: Influence of process parameters and scale. *Bioresource Technology*. **2022**, 360. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127532

- (12) Panda, H. *Handbook of Tall Oil Rosin Production, Processing and Utilization*; PrintWays: Delhi, 2013, pp 80; ISBN: 9788178331515
- (13) Higerovičs, M. *Būvmateriāli*. Rīga: Zvaigzne ABC, 1972; pp 266-269.
- (14) Neilands, O. *Organiskā ķīmija*. Rīga, Zvaigzne ABC, 1977; pp 314 – 318.
- (15) Das, A. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. **2020**, 3(3), pp 93-101. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002
- (16) Borowicz, M.; Sadowska, J.; Isbrandt M. Synthesis and application of new biopolyols based on mustard oil for the production of selected polyurethane materials. *Industrial Crops and Products*. **2020**, 155, 112831. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112831
- (17) DIN 53240-2, Bestimmung der Hydroxylzahl – Teil 2: Verfahren mit Katalysator, 2007
- (18) Separovic, F.; Sani, M. *Solid-State NMR*. ASV, IOP Publishing Ltd, 2020; pp 1-2, ISBN: 978-0-7503-2532-5
- (19) Agilent technologies 5990-6969EN An Introduction to Gel Permeation Chromatography and Size Exclusion Chromatography guide.
- (20) Rudin, A.; Choi, P. *The Elements of Polymer Science & Engineering*. Elsevier Inc., 2013; pp 231-236., ISBN: 978-0-12-382178-2
- (21) Menczel, J.; Grebowicz J. *Handbook of Differential Scanning Calorimetry*. Oksforda, Butterworth-Heinemann, 2023, pp 7-8; 156. ISBN: 9780128113486.
- (22) Moraes, M. *Biopolymer Membranes and Films*. Elsevier Inc., 2020; pp 35-37; ISBN: 978-0-12-818134-8
- (23) Menard, K.; Menard N. *Dynamic Mechanical Analysis*. ASV, CRC Press, 2020, pp 10-12; ISBN: 9781482255515
- (24) Mather, B.; Viwanathan K.; Miller, K. Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologie. *Progress in Polymer Science*. **2006**, 31(5). DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.03.001
- (25) Williams, S.R.; Miller, K.M.; Long, T.E. Michael addition reaction kinetics of acetoacetates and acrylates for the formation of polymeric networks. *Prog. React. Kinet. Mech*, **2007**, 32, 165–194. DOI: 10.3184/146867807X247730

- (26) Kim, T.H.; Kim, M.; Lee, W.; Kim, H.G.; Lim, C.S.; Seo, B. Synthesis and characterization of a polyurethane phase separated to nano size in an epoxy polymer. *Coatings*. **2019**, 9(5). DOI: 10.1039/B718357G
- (27) Lopes, R.; V.V., Zamian; J.R., Resck; I.S., Sales; M.J.A. Physicochemical and rheological properties of passion fruit oil and its polyol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, 112, 1253–1262. DOI: 10.1002/ejlt.201000098
- (28) He, X.; Zhong, J.; Cao, Z.; Wang, J.; Gao, F.; Xu, D.; Shen, L. An exploration of the Knoevenagel condensation to create ambient curable coating materials based on acetoacetylated castor oil. *Prog. Org. Coatings*. **2019**, 129, 21–25. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.12.015
- (29) Shufen, L.; Zhi, J.; Kaijun, Y.; Shuqin, Y.; Chow, W.K. Studies on the thermal behavior of polyurethanes. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2006**, 45, 95–108. DOI: 10.1080/03602550500373634
- (30) Cao, Z.; Gao, F.; Zhao, J.; Wei, X.; Cheng, Q.; Zhong, J.; Lin, C.; Shu, J.; Fu, C.; Shen, L. Bio-based coating materials derived from acetoacetylated soybean oil and aromatic dicarboxaldehydes. *Polymers*. **2019**, 11(11), 1809. DOI: 10.3390/polym11111809

Dokumentārā lapa

Bakalaura darbs „Polimērmateriālu iegūšana Maikla nukleofilās pievienošanas reakcijā no rapšu eļļas sintezētiem bio-polioliem” izstrādāts Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____ D. L. Eihe
(personiskais paraksts)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs pētnieks, Mg. chem. Arnis Āboliņš: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzente, Dr. chem. Inese Mieriņa: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Ilze Gaile
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)