

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Bioloģiski aktīvo savienojumu ķīmijas tehnoloģijas katedra

Anrijs VEROVKINS

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

**KOKU MIZAS MODIFICĒŠANA
AR SLĀPEKLI SATUROŠĀM FUNKCIJĀM**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:

Dr. habil. chem. Ģ.ZAĶIS
Dr. habil. chem. F.AVOTIŅŠ

Rīga 2013

UDK 630*81+661.728](043.2)

Ve 667 k

Anrijs Verovkins „Koku mizu modificēšana ar slāpekli saturošām funkcijām”. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2013.- 35 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU P01 2013. gada 3. janvāra lēmumu, protokols Nr. 1.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda finansētā projekta „Ģenētisko faktoru nozīme adaptēties spējīgu un pēc koksnes īpašībām kvalitatīvu mežaudžu izveidē” ietvaros.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



Promocijas darbs izstrādāts:
Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūtā,
Rīgas Tehniskās Universitātes Bioloģiski
aktīvo savienojumu ķīmijas tehnoloģijas
katedrā.



ISBN 978-9934-8258-8-0

**PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ
ĶĪMIJAS DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI**

Promocijas darbs ķīmijas doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2013. gada 7. martā plkst. 14:00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 272. auditorijā.

Ar promocijas darbu var iepazīties RTU zinātniskajā bibliotēkā, Ķīpsalas ielā 10, Rīga, LV-1659 un Valsts Nacionālajā bibliotēkā, Anglikāņu ielā 5, Rīga, LV-1050.

OFICIĀLIE OPONENTI

Dr.chem. Bruno Andersons
Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts

Profesors, Dr. sc. ing. Māris Daugavietis
Latvijas Valsts Mežzinātnes institūts „Silava”

Asoc. profesors Dr. chem. Andris Morozovs
Latvijas Lauksaimniecības Universitāte

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē Ķīmijas zinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Anrijs Verovkins

Datums: 02.02.2013.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu (5 nodaļas), eksperimentālo daļu (3 nodaļas), rezultātus un to izvērtējumu (7 nodaļas), secinājumus un izmantotās literatūras sarakstu. Saturs izklāstīts uz 129 lappusēm. Darbs satur 48 attēlus, 32 tabulas, 9 formulas, 4 pielikumus un izmantotās literatūras sarakstu, kas ietver 129 literatūras avotus.

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību saviem promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem Dr. habil. chem. Ģirtam Zaķim un Dr. habil. chem. Fricim Avotiņam par darba vadīšanu, vērtīgiem padomiem un sapratni darba izstrādes gaitā.

Sevišķi liels paldies Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta, Lignīna ķīmijas laboratorijas pētniekiem, un it īpaši Brigitai Neibertei par ievēšanu zinātnē un koksnes ķīmijā, par palīdzību ar pieredzi un zinātniskajām diskusijām darba izstrādes gaitā, eksperimentu un analīžu veikšanā. Liels paldies Dr. habil. chem. Galijai Šulgai par noderīgajiem padomiem jauna virziena apgūšanā polimērķīmijas jomā.

Vēlos pateikties maniem kolēģiem, kas mani praktiski atbalstīja promocijas darba izstrādāšanas laikā, veicot nepieciešamās analīzes un palīdzot interpretēt rezultātus.

Paldies maniem studiju biedriem Jānim Rižikovam, Vladimiram Bizikam, Mārim Puķem un Uldim Grīnfeldam par priekšzīmes rādīšanu promocijas darbu izstrādāšanā.

Paldies Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta Zinātniskās padomes priekšsēdētājam Dr. chem. Bruno Andersonam par atbalstu un ieinteresētību jauno zinātnieku piesaistē institūtā.

Paldies Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta direktoram Dr. ing. sci Aivaram Žūriņam par uzticēšanos un infrastruktūras nodrošināšanu, izstrādājot darbu Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūtā.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei par sapratni, ticību un morālu atbalstu.

SATURS

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE.....	6
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS.....	12
DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	13
SECINĀJUMI	31
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	33

SAĪSINĀJUMI

DEEPA	- dietilepoksipropilamīns
KL	- Klāsona lignīns
k.H ₂ O	- karsts ūdens
Et-OH	- etanols
C ₆ H ₆	- benzols
N	- slāpeklis
N-mizas iznāk.	- slāpekli saturošā parauga iznākums
FTIR	- Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
[O]	- aktīvais skābeklis
PP	- polipropilēns

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE

Mizas masa augu valsts biomateriāla krājā ir visai ievērojama (10–20 %). Tāpēc, runājot par koku organiskās masas pilnvērtīgu kompleksu izmantošanu, ir jābūt zināšanām par mizas ķīmisko komponentsastāvu.

Koku miza ķīmiskā sastāva ziņā ir ārkārtīgi unikāls biopolimērs, ar ļoti daudzveidīgu ekstraktvielu – kā organiskos šķīdinātājos, tā ūdenī šķīstošo vielu saturu, kurām ir raksturīgs augsts fenolisko funkcionālo grupu saturs, tādēļ tās var modificēt dažādās ķīmiskās reakcijās un iegūt jaunus atvasinājumus. Tieši tāpēc dažādu koku sugu miza pievērta mūsu uzmanību, kā ķīmiskās modifikācijas (sevišķi ar slāpekli (N) saturošām funkcijām) objekts.

Šī tēze ir pamatā dotajam disertācijas darbam, kas balstīts uz LV koksnes ķīmijas institūta Lignīna ķīmijas laboratorijā agrāk veiktajiem pētījumiem, kuri parādījuši, ka modificējot koksnes lignīnu ar N saturošām funkcionālām grupām, var iegūt dabas polimēru atvasinājumus, kuriem piemīt jaunas, arī ar praktisku nozīmi īpašības [1–4]. Līdzīgi pētījumi mizu ķīmijā līdz šim nav veikti.

Koksnes mehāniskajā pārstrādē zāģmateriāls tiek mizots. Mizas kā atlikumprodukts pagaidām vēl pilnībā netiek apsaimniekota: daļa mizas uzkrājas pie šiem pārstrādes objektiem, daļa tiek eksportēta, bet galvenokārt tiek izmantota enerģētiskām vajadzībām. Tie ir potenciāli izejvielu resursi, kurus nākotnē pilnīgāk varētu rūpnieciski pārstrādāt. Tikai koksnes resursu pārdomāta kompleksa izmantošana varētu celt meža nozares ekonomisko efektivitāti.

Mizās sastopamo organisko vielu dažādība (ekstraktvielas un pamatkomponentes – lignīns, celuloze) nosaka to potenciālu pielietojumam daudzveidīgās modifikācijās jaunu materiālu ar uzlabotām īpašībām radīšanai. Lignīns mizā ir atšķirīgāks, jo to iekļauj lielāks daudzums ekstraktvielu, kuras var gan traucēt, gan veicināt uz tīru koksnes lignīnu izstrādāto paņēmieni modifikācijas gaitu un ietekmēt rezultātu. Par to arī promocijas darbā tiks noskaidrots.

Literatūrā ir aprakstītas lignīna aminoatvasinājumu iegūšanas metodes, reducējot to nitrosavienojumus [5, 6] ievadās līdz 1,60 % N amīnu veidā. Pateicoties lignīna polifunkcionalitātei, pilnīgi pamatota ir amīnu funkcijas fiksācija, iedarbojoties uz lignīnu tieši ar amonjaku [7].

Dažādiem autoriem strādājot dažādos temperatūru režīmos tādejādi ir izdevies ievadīt, piemēram, hidrolīzes lignīnā no 2,6–8,2 % N [8–12]. N saturošu lignīnu iegūšanai ir zināmas arī reakcijas ar alkilamīniem [13, 14]; aktīvs reaģents attiecībā uz lignīnā sastopamajām dažādajām funkcionālajām grupām ir etilēnimīns [15], ievadās līdz 9 % N.

LV Koksnes ķīmijas institūtā Dr. habil. chem. Ģ. Zaķa vadībā izstrādāta metodika – patents [1] lignīnu oksialkilēšanai ar N,N-dietil-2,3-epoksi-propilamīnu (DEEPA), kuru iegūst no ephlorhidrīna un dietilamīna. Karsējot 98°C temperatūrā lignīnu ar dietilepoksi-propilamīnu ūdens šķīdumā veidojas

aminoatvasinājumi. Ir aprēķināts un praktiski pārbaudīts, ka ar DEEPA reaģē gandrīz tikai lignīna fenola hidroksigrupas.

Par N fiksāciju organiskos savienojumos oksidētāju klātbūtnē zemās temperatūrās ir maz darbu. Oligomēru un polimēru veidošanās fenolu oksidatīvās sametināšanās ceļā organiskajā ķīmijā pētīta samērā plaši, kamēr darbs par N saturošu produktu veidošanos, izdarot reakciju ar lignīnu (arī fenols) amonjaka ūdens šķīdumā, oksidētāja persulfāta klātbūtnē, kā atklājums nostiprināts Dr. habil. chem. Ģ. Zaķa autorapliecībā [16, 17]. Ir zināms, ka persulfāts skābā vidē destruktīvi oksidē lignīnu. Reakciju realizējot sārmainā (amonjakālā) vidē, jau istabas temperatūrā veidojas augstmolekulārs produkts ar organiski saistītu N tajā.

Literatūrā atrodamas ziņas par dažādu lignocelulozes materiālu ar reaģētspējīgām hidroksilgrupām (koksnes, mizas utml.) bagātināšanu ar N, pārsvarā pielietojot amonjaku (autoklāvos, augstās temperatūrās, ar vai bez skābekļa vai gaisa klātbūtnes). Šī ir tā saucamā – oksidatīvā amonolīze – paraugu apstrāde ar amonjaku un skābekli augstākās (200–250°C) vai zemākās (100–150°C) temperatūrās, dažkārt arī katalizatoru klātbūtnē [18–25].

Ir veikts pētījums par priedes mizas atsevišķo daļu – iekšējās (lūksnas) un ārējās (korķa) kārtas oksidatīvo amonolīzi (1 stunda autoklāvā, 90–110°C temperatūrā), pēc kuras slāpekļa saturs pēc oksidatīvās amonolīzes iekšējās mizā sasniedz 1,8 %, ārējās kārtā – 2,41 % [19].

Tēmas aktualitāte

Koksnes ķīmijā miza kā izejviela daudzveidīgu organisko savienojumu iegūšanai ir maz pētīta. Tāpēc, runājot par koku organiskās masas pilnvērtīgu kompleksu izmantošanu, ir jābūt zināšanām par mizas ķīmisko sastāvu [26]. Miza ir materiāls, bagātīgs ar fenolu tipa savienojumiem, saturošiem aktīvās OH_{fen} (oksikarbonskābes, fenolglikozīdi, lignāni, flavonoīdi, flavanoli, tannīni utt.). Mizu var izmantot daudzveidīgām modifikācijas reakcijām. Paplašinātam mizu pielietojuma pētījumam veikti vairāki modificēšanas paņēmieni ar N ievadīšanas funkciju. Pirmo reizi tika modificēta miza *in situ* ar diviem atšķirīgiem modificēšanas paņēmieniem, kas ļauj iegūt slāpekli saturošu mizu materiālu ar jaunām, praktiski izmantojamām īpašībām.

Promocijas darba mērķis

Modificēt Latvijas izplatītāko koku sugu mizas, lai rastu tām plašāku praktisko pielietojumu. Pirmo reizi tiks modificēts lignīns *in situ* ar diviem atšķirīgiem modificēšanas paņēmieniem, neizdalot to no lignocelulozes kompleksa – mizas. Tas ļautu iegūt N saturošus atvasinājumus ar jaunām, praktiski izmantojamām īpašībām, t.sk. videi draudzīgu kompozītmateriālu izstrādāšanai.

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi uzdevumi:

1. Eksperimentāli noskaidrot 5 izplatītāko koku sugu mizu ķīmisko komponentsastāvu.
2. Izstrādāt optimālos modificēšanas nosacījumus, kas atbilst mizas maksimālai funkcionalizācijai ar vislielāko aminētā produkta iznākumu.
3. Iegūt jaunus aminosaturošus lignocelulozes produktus un izpētīt to īpašības.
4. Piedāvāt inovatīvus pielietojumus jaunajiem produktiem..

Darba zinātniskās novitātes:

Pirmo reizi veikti pētījumi par Latvijas populārāko koku sugu – priedes (*Pinus sylvestris* L.), egles (*Picea abies* (L.) H.Karst.), apses (*Populus tremula* L.), melnalkšņa (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.) un baltalkšņa (*Alnus incana* (L.) Moench) – mizu ķīmisko komponentsastāvu un mizās esošā lignīna modificēšanu, neizdalot to no lignocelulozes kompleksa. Izpētīta iespēja ar dezoksiaminēšanas un oksiamonolīzes reakciju palīdzību palielināt slāpekļa saturu koku mizās. Izstrādāti optimālie modificēšanas nosacījumi, iegūtas jaunas zinātniskās atziņas un likumības. Sintezēti materiāli ar jaunām, videi draudzīgām īpašībām sorbentu, kompozītmateriālu izstrādāšanai. Salīdzināta modificēto un nemodificēto mizu pielietojamība otreizējo polimēru sistēmās.

Darba praktiskā nozīme:

Koksnes ķīmiskās pārstrādes blakus produkti – lignīni, celolignīni, mizas kā arī kokapstrādes atlikumi (zāģu skaidas, mizas) var būt izejvielas jaunu, modifikācijas ceļā uzlabotu, efektīvu, labai draudzīgu izstrādājumu iegūšanai.

Viens no modificētās mizas pielietojumiem ir jaunu, videi draudzīgu kompozītmateriālu izstrādāšana. Tas mazinātu apkārtējās vides piesārņojumu ar grūti sadalāmajiem un no neatjaunojamām izejvielām izgatavotajiem polimēru materiāliem.

Kompozīciju veidošana no otreizējiem poliolefīniem un ar atšķirīgiem modificēšanas veidiem modificētas lignocelulozes materiāla, pielietojot dažādas izejas komponentu attiecības, ļauj iegūt materiālus ar tādu īpašību spektru, kāds nepieciešams visdažādāko izstrādājumu izgatavošanai.

Šādas kompozīcijas var pielietot apdares materiālu un saimniecībā noderīgu izstrādājumu izgatavošanai.

Darba rezultātu aprobācija

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti ir prezentēti 13 starptautiskās zinātniskās konferencēs. Par promocijas darba tematu ir publicēti 25 drukāti darbi, tai skaitā 12 raksti (1.-2., 8., 13., 15.-17., 20.-24.) zinātniskajos žurnālos, 6 pilnos konferenču referējamos darbu krājumos (4.-5., 10.-12., 25).

1. Verovkins A., Neiberte B., Zaķis Ģ., Avotiņš F., Šulga G. Lignocelulozes slāpekļa atvasinājumi. 1. Mizu dezoksiaminēšana ar dietilepoksipropilamīnu // Latvijas Ķīmijas Žurnāls - 2012. - 3.
2. Verovkins A., Neiberte B., Zaķis Ģ., Avotiņš F., Šulga G. Lignocelulozes slāpekļa atvasinājumi. 2. Mizu oksiamonolīze // Latvijas Ķīmijas Žurnāls - 2012. - 4.
3. Verovkins A., Neiberte B., Shulga G., Zakis G., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. The composites based on secondary polymers and amine containing bark as a filler // 11th Baltic polymer symposium (BPS-2011) - Pärnu, Estonia, September 21-24, 2011. Book of abstract, p. 55.
4. Verovkins A., Neiberte B., Shulga G., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. Modified bark as a filler in polymer composites // 11th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP-2010) - Hamburg, Germany. - August 16-19, 2010, 235-238. p.
5. Shulga G., Neiberte B., Verovkins A., Laka M., Chernyavskaya S., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. Functionalization of wood by-products and their application in polymer composites // 14th European Conference on composite materials (ECCM-14) - Budapest, Hungary. - June 7-11, 2010. CD-version 1-5. p.
6. Shulga G., Neiberte B., Verovkins A., Laka M., Chernyavskaya S., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. Effect of the modified wood based products on characteristics of the polypropylene composites // XVI International conference (MCM-2010) - Riga, Latvia. - May 24-28, 2010, Book of abstract, p. 181.
7. Verovkins A., Neiberte B., Shulga G., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. Modified bark as a filler in polymer composites // Lignobiotech One, 1-st Symposium on Biotechnology Applied to Lignocelluloses - Reims, France. 28. march-1. april, 2010, Book of abstract, p. 136.
8. Zakis Ģ., Neiberte B., Verovkins A., Šāble I. Smago metālu sorbenti no baltalkšņa koksnes pārstrādes blakusproduktiem // Lapu koku audzēšanas un racionālas izmantošanas pamatojums, jauni produkti un tehnoloģijas: Valsts pētījumu programma, 2005-2009: rakstu krājums, LVMI „Silava”, LLU Meža fakultāte, LV koksnes ķīmijas institūts, SIA „Tipogrāfija „Pērse””, 2009, 175-179. lpp.
9. Verovkins A., Neiberte B., Zakis G., Sable I. Nitrogen-containing grey alder bark as a sorbent and filler // 9th Baltic polymer symposium (BPS-2009). – Ventspils, Latvia. – September 22-25, 2009, Book of abstract, p. 105.

10. Shulga G., Neiberte B., Verovkins A., Laka M., Chernyavskaya S., Shapovalov V., Valenkov A., Tavroginskaya M. The new polymer composites integrating modified wood originated products // *Italic5 -Science & Technology of Biomass: Advances and Challenges*. - Villa Monastero, Varenna (Lecco), Italy. - September 1-4, 2009, 185-188 p.
11. Shapovalov V.M., Valenkov A.M., Tavroginskaya M.G., Timoshenko V.V., Shulga G., Neyberte B., Verovkins A., Laka M., Chernyavskaya S., Shakels V. Composite Materials Made of Secondary Polymers and Modified Wood Wastes to Produce Moulded Strips and Sheetings // *Cooperation for Solution of Problem of Waste. Materials of VI International Conference*. - Kharkov, EcoInform, Ukraine. - April 8-9, 2009. 104-108 p. (In Russian).
12. Шульга Г., Нейберте Б., Веровкинс А., Лака М., Чернявская С., Шакелс В., Шаповалов В.М., Валенков А.М., Таврогинская М.Г., Тимошенко В.В. Модифицированные лигноцеллюлозные материалы для создания древеснополимерных композитов // *Материалы IV всероссийской научной конференции, Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья*. - Барнаул, Изд. Алтайского государственного университета. – 2009. - 204-207. с.
13. Шаповалов В.М., Валенков А.М., Таврогинская М.Г., Тимошенко В.В., Шульга Г., Нейберте Б., Веровкинс А., Лака М., Чернявская С., Шакелс В. Композиционные материалы на основе вторичных полимеров и модифицированных отходов переработки древесины, *Экологический вестник России*, 2009, N 10, 14-17. с.
14. Shulga G., Betkers T., Shakels V., Verovkins A., Neiberte B., Kolesnikovs G. Effect of wood species on the properties of lignocellulosic composites obtained with a lignin-based glue // *15th International conference, Mechanics of composite materials 2008 (MCM-2008)*. Riga, Latvia, - May 26–30, 2008, Book of abstract, 242-243. p.
15. Verovkins A., Neiberte B., Shulga G., Sable I., Zakis G. Modifying of bark of wood as natural polymer by nitrogen containing functions // *8th Baltic polymer symposium 2008 (BPS2008)* - Otepaa, Estonia. - May 13-16, 2008, Book of abstract, 71 p.
16. Verovkins A., Sable I., Neiberte B., Zakis G. Concerning determination of lignin in bark // *Latvian Journal of Chemistry*. - 2008. - 3. - 303-306. p.
17. Verovkins A., Neiberte B., Šāble I., Zaķis G., Shulga G. Latvijas raksturīgāko koku sugu mizas ķīmiskais komponentsastāvs // *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*. - 2008. - 2. - 195-201. lpp.
18. Sapovalov V., Tavroginskaya M., Timoshenko V., Shulga G., Verovkins A., Laka M. Processing technologies for composite materials based on using waste polymers and lignocellulosics // *The Latvian-Belarus Bilateral Forum: Science. Innovation. Investments*. - Minsk, Belarus. - December 18-19, 2007, - 82-84 p.

19. Shulga G., Neiberte B., Verovkins A., Sable I., Brovkina J., Laka M., Chernavska S., Sapovalov V., Tavroginskaya M., Timoshenko V. Modified technical lignins and lignocellulosic wastes for obtaining of novel polymeric products // The Latvian-Belarus Bilateral Forum: Science. Innovation. Investments. - Minsk, Belarus. - December 18-19, 2007, - 72-74 p.
20. Šāble I., Zaķis Ģ., Neiberte B., Verovkins A. Ekstraktvielas Latvijas melnalkšņa (*Alnus glutinosa*) mizā // Latvijas Ķīmijas Žurnāls. - 2007, - 3. - 274-278. lpp.
21. Verovkins A., Neiberte B., Zaķis Ģ. Latvijas apses (*Populus tremula*) koksnes kā celulozes ieguves izejvielas un tās delignifikācijas blakusprodukta - lignīna ķīmiskais raksturojums // Latvijas Ķīmijas Žurnāls. - 2007, - 2. - 189-193. lpp.
22. Закис Г., Нейберте Б., Веровкин А. О методике аминирования лигнина диетил-эпоксипропиламином (ДЭЭПА) // Латвийский Химический Журнал. - 2006. - 4. – 395-396 с.
23. Zaķis G., Neiberte B., Verovkins A., Smogol V. Amino derivatives of lignin. 4. Amination of lignin in composition of lignocellulose complex – obtaining of bile acid sorbent // Latvian Journal of Chemistry. - 2006. - 3. - 287-291 p.
24. Shulga G., Nestore O., Neiberte B., Verovkins A., Betkers T., Belous O., Žukauskaite A., Ambrazaitene D., Lukošius M.. Collaboration research on a modified biopolymer as a soil stabiliser and amendment. – In Book: „Sustainable Development in the Baltic and Beyond”, Walter Leal Filho, A Ubelis, D. Berzina (eds.), PETER LANG GmbH 2006, v.23, 397-401 p.
25. Zaķis G., Neiberte B., Verovkins A. Nitrogen – Containing Derivatives of Lignin and Their Applicability // 8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Utilization of lignocellulosics and by-products of pulping. - Riga, Latvia. - August 22-25, 2004, 451-455 p.

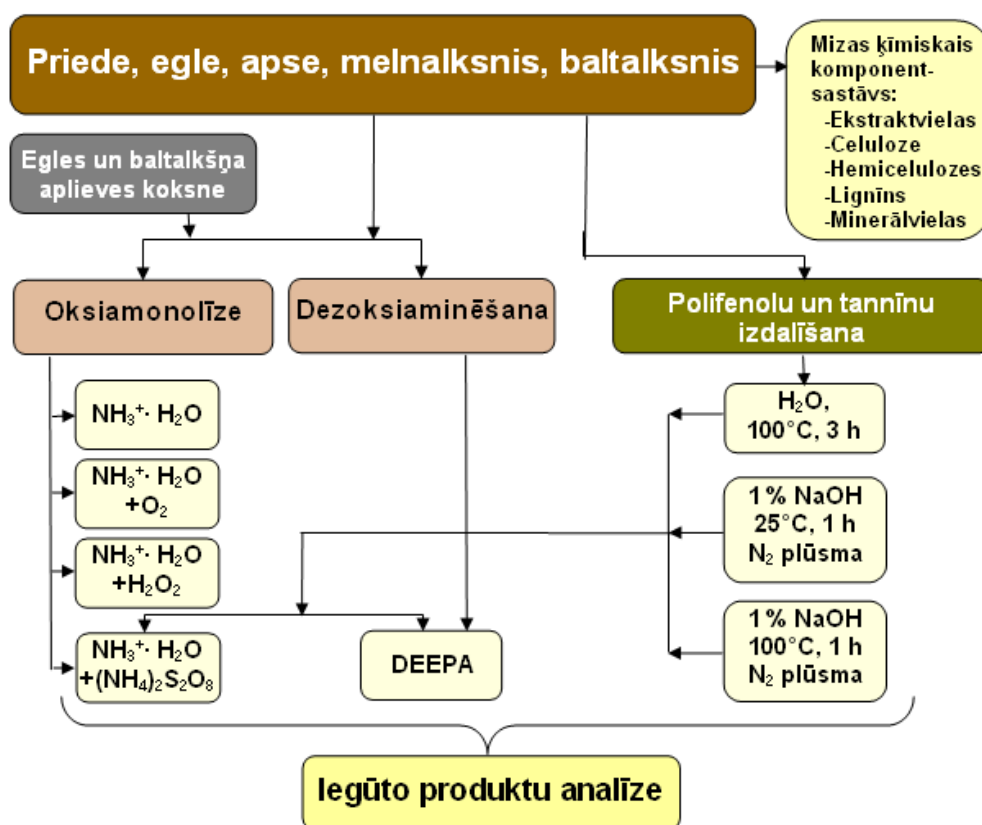
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

Ievadā ir pamatota promocijas darba aktualitāte, formulēts mērķis un uzdevumi, kā arī izklāstītas promocijas darba pamatnostādnes.

Pirmā nodaļa ir veltīta literatūras apskatam, kurā ir apskatīts mizu ķīmiskais komponentsastāvs. Aprakstīti galvenie mizu pielietošanas veidi un modificēšana ar slāpekli.

Otrā nodaļa veltīta eksperimentālajai daļai: aprakstīta paraugu sagatavošana un mizu ķīmiskā sastāva noteikšanā izmantotās metodikas, kā arī aprakstīti abi izstrādātie aminēšanas paņēmieni – oksiamonolīze un dezoksi-aminēšana.

Promocijas darba eksperimentālā gaita shematiski attēlota 1. attēlā.



1. att. Darba eksperimentālā gaita

Trešajā nodaļā analizēti eksperimentālā darba rezultāti par koku mizas ķīmisko komponentsastāvu un N saturošiem lignocelulozes produktiem.

Secinājumos ir formulēti sasniegtie darba rezultāti un definēti būtiskākie atzinumi.

Literatūras sarakstā ir uzskaitīti darbā izmantotie literatūras avoti.

DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Izvērtējot iegūtos mizu ķīmiskā komponentsastāva rezultātus ar literatūrā aprakstītajiem, tie atrodas salīdzināmās robežās. Autoriem ir bijušas dažādas pieejas analītisko metožu izvēlē – analizētas atsevišķas mizas frakcijas, vai visa miza kopumā. Arī dažādu ekstrakcijas shēmu pielietošana var radīt izkliedes rezultātos.

Celulozes saturs mizās ir ievērojami zemāks par Klāsona lignīna saturu, un rādītāju izkliede atsevišķo koku sugu starpā nav liela.

1. tabula

Mizu komponentsastāvs

Koku suga	Celuloze		Hemicelulozes		Holo-celuloze pēc peretiķ-skābes metodes, %	Klāsona lignīns, %	-OCH ₃		Minerālvielas, %
	ar Kiršnera metodi, %	ar persulfāta metodi, %	pēc pentozāniem, %	pēc holo-celulozes, %			Klāsona lignīnā, %	Mizā, %	
Priede	18,1	22,4	5,9	17,3	35,4	51,2	6,52	3,59	2,4
Egle	22,1	21,0	7,1	20,6	42,7	36,3	7,08	2,49	4,3
Apse	25,2	22,3	16,7	20,4	45,6	42,6	11,8	2,44	4,2
Melnalksnis	22,5	18,4	15,4	20,7	43,2	49,1	6,74	3,74	2,8
Baltalksnis	20,7	21,9	12,2	23,7	44,4	36,5	9,67	2,88	4,6

Kā redzams no 2. tabulas rezultātiem, ar ekstraktvielām visbagātākā ir egles miza (pēc ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem un karstu ūdeni 42,4 %, un pēc sārma ekstrakcijas 83,2 %). Vislielāko ekstrakta iznākumu dod ekstrakcija ar etanolu/benzolu: apsei 22,2 %, melnalksnim 15,8 %, baltalksnim 15,1 %, eglei 11,2 % un priedei 7,9 %.

Salīdzinot mizu acetonu un sārma ekstraktu konduktometriskās titrēšanas rezultātus redzams, ka ar sārma ekstrakciju no mizas izdodas efektīvāk izekstrahēt skābos fenoliskās dabas savienojumus. Svarīgi noskaidrot, vai sārma ekstraktos esošie fenolīpa savienojumi aminējas ar DEEPA analogi lignīnam mizā. Šim nolūkam veica izdalīto sārma ekstraktu un mizu atlikumu aminēšanu ar DEEPA.

Mizu kā materiālu, kas bagātīgs ar fenolu tipa savienojumiem (oksikarbonskābes, fenolglikozīdi, lignāni, flavonoīdi, flavanoli, tannīni utt.) var izmantot daudzveidīgām modifikācijas reakcijām ar slāpekļa saturošu grupu ievadīšanu. Kā noskaidrojām, būtisku lomu var spēlēt reakcijas vide. Stipri sārmainā vidē var notikt fenolu, t.sk. lignīna, oksidatīvie procesi, kas atstāj iespaidu uz modificētā produkta iznākumu un rezultātu.

Dažādos šķīdinātajos šķīstošo ekstraktvielu saturs un funkcionālais sastāvs
pēc mizu secīgas ekstrakcijas

Ekstrakcijas stadija	Ekstrakts, %		Ekstraktu konduktometriskās titrēšanas analīzes, %		
	Iznākums	-OCH ₃	OH _{fen}	OH _{COOH}	OH _{kop}
1	2	3	4	5	6
Priede					
Et-OH / C ₆ H ₆	7,9	3,36	2,9	3,4	6,3
Et-OH	2,8	1,88	5,2	5,7	10,9
k.H ₂ O	4,4	1,05	2,3	4,8	7,1
1 % NaOH	36,0	1,42	6,6	6,5	13,1
Acetons*	11,2	2,93	3,3	2,4	5,6
Egle					
Et-OH / C ₆ H ₆	11,2	8,97	4,5	4,65	9,1
Et-OH	3,8	5,34	5,8	5,3	11,1
k.H ₂ O	27,4	1,93	3,5	4,3	7,8
1 % NaOH	40,8	1,27	4,9	6,4	11,3
Acetons*	18,7	2,07	4,6	2,7	7,3
Apse					
Et-OH / C ₆ H ₆	22,2	4,58	4,8	4,4	9,2
Et-OH	4,3	4,36	5,2	4,3	9,5
k.H ₂ O	7,3	2,72	4,2	3,2	7,4
1 % NaOH	30,5	2,31	5,1	8,4	13,5
Acetons*	21,0	2,30	2,5	2,9	5,4
Melnalksnis					
Et-OH / C ₆ H ₆	15,8	5,09	5,5	5,5	11,0
Et-OH	10,7	3,49	6,4	5,9	12,3
k.H ₂ O	6,4	1,52	5,6	4,4	10,0
1 % NaOH	22,5	1,94	5,0	6,9	11,9
Acetons*	23,2	1,52	4,3	3,7	8,0
Baltalksnis					
Et-OH / C ₆ H ₆	15,1	2,51	2,7	7,7	10,4
Et-OH	4,2	5,39	3,0	9,0	12,0
k.H ₂ O	5,6	1,79	7,0	3,3	10,3
1 % NaOH	29,7	1,15	5,5	7,4	12,9
Acetons*	15,2	1,02	3,5	3,6	7,1

Piezīme: *iepriekš neekstrahēts materiāls

Koksne un koku miza botāniski ir cieši saistītas polimēras dabasvielas un tāpēc arī to ķīmija parasti tiek aplūkota kopā [27–30], kaut gan atšķirības ir būtiskas, sevišķi organiskās ķīmijas un analītiskajā aspektā, nosakot koksnes un mizu komponentsastāvu. Problemātisks un joprojām diskutēts ir jautājums par lignīna definīciju mizā un tā kvantitatīvu noteikšanu. Ja koksnes gadījumā

Klāsona metode, kad analizējamo materiālu hidrolizējot ar 72 % H₂SO₄ 25°C, dod tiešām īsto lignīna saturu *in situ*, tad tā tas nav analizējot mizu, jo daudzveidīgo ekstraktvielu klātbūtne ietekmē analīzes gaitu.

Viens no izdalītā preparāta „lignīniskuma” kritērijiem varētu būt metoksi-grupu saturs, jo koksnes gadījumā, kad lignīnu viennozīmīgi veido gvajakola (C₆H₄OH(OCH₃)) un siringola (C₆H₃OH(OCH₃)₂) elementārvielas, šo lignīnam visraksturīgāko funkcionālo grupu saturs vidēji ir 17–22 % lapu koksnes lignīnā un 14–16 % skuju koksnes lignīnā [31]. Tādējādi mēģināts novērtēt „īstena” lignīna saturu pēc šiem rādītājiem. Jāsecina, ka OCH₃ saturs nav adekvāts koksnes un mizas lignīnā un nevar būt par pamatu definīcijai „lignīns”. Acīmredzot to var izskaidrot ar citu, OCH₃ saturošu komponentu, piem. lignānu, klātbūtni.

No 3. tabulas redzams, ka pēc mizu ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem (etanols-benzols, etanols) un karstu ūdeni, pēc Klāsona metodes izdalītā preparāta saturs mainās. Būtiskas izmaiņas tā iznākumā vērojamas pēc mizu papild ekstrakcijas ar 1 % NaOH 100°C temperatūrā, tikai apses un melnalkšņa mizās papild ekstrakcija neienes ievērojamas izmaiņas.

3. tabula

Ar 72 % H₂SO₄ nehidrolizējamais atlikums neekstrahētā un ekstrahētā mizā

Suga	Neekstrahēta miza, %	Pēc ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem un karstu H ₂ O, %	Pēc ekstrakcijas ar 1 % NaOH, %	Pēc ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem, karstu H ₂ O un 1 % NaOH, %
1	2	3	4	5
Priede	67,4 (3,96)	65,3 (3,96)	56,0 (6,08)	51,2 (6,52)
Egle	44,2 (8,31)	44,8 (4,18)	30,0 (7,83)	36,3 (7,08)
Apse	45,6 (4,66)	39,9 (10,4)	31,8 (9,70)	42,6 (11,8)
Melnalksnis	52,7 (7,13)	50,0 (7,58)	50,0 (9,64)	49,1 (6,74)
Baltalksnis	48,8 (6,63)	46,7 (2,78)	47,9 (2,70)	36,5 (9,67)

Piezīme: iekavās norādīts OCH₃ –grupu saturs, %

Sārma ekstraktā aiziet tā polifenolu daļa, kas neizšķīst organiskajos šķīdinātājos un karstā ūdenī un paliek ar 72 % H₂SO₄ nehidrolizējamā atlikumā, sorbējoties uz tā (3. tabulā 3. un 5. aile un 2. tabulā 2. aile). Izdalot no tā lignīnu pēc klasiskās Klāsona metodes, iegūst palielinātu iznākumu – „šķīstamo lignīnu”, kurā –OCH₃ saturs (3. tabula 3. aile) ir zemāks nekā lignīnos, kas izdalīti no mizām pēc ekstrakcijas ar organiskiem šķīdinātājiem un 1 % NaOH (3. tabula 5. aile).

Veicot papildus ekstrakciju ar 1 % NaOH, var palielināt no mizām izekstrahējamo vielu daudzumu, kuras pārstāv, galvenokārt, fenolu un polifenolu tipa savienojumi (fenolskābes, kondensētie tannīni, kā arī flavanoīdi un lignāni). Uz to norāda konduktometriskās titrēšanas rezultāti 2. tabulā:

1 % NaOH mizu ekstrakti satur ievērojami vairāk, OH_{fen} un OH_{COOH} – grupas saturošas vielas nekā izekstrahētais atlikums (4. tab.).

4. tabula

Mizu atlikumi jeb nešķīstošā daļa pēc apstrādes ar 1 % NaOH (pēc iepriekšējas ekstrakcijas ar organiskajiem šķīdinātājiem un karstu H_2O), to konduktometriskā titrēšana

Materiāls	Iznākums, %	– OCH_3 , %	Konduktometriskā titrēšana		
			OH_{fen} , %	OH_{COOH} , %	OH_{kop} , %
1	2	3	4	5	6
Priede	54,6	4,26	6,0	0,9	6,9
Egle	57,0	3,02	4,7	-	4,7
Apse	69,6	3,28	3,2	1,0	4,2
Melnalksnis	69,6	3,55	4,8	-	4,8
Baltalksnis	68,6	3,72	2,8	0,7	3,5

Tāpēc mēs rekomendējam mizas papildiekstrakciju ar 1 % NaOH, lai atdalītu lignīna kvantitatīvai un korektai noteikšanai traucējošus savienojumus.

Oksiamonolīze

Sākotnēji tika noskaidrota slāpekļa fiksācijas dinamika egles mizā tikai amonjakālā vidē (bez oksidētāja) atkarībā no izturēšanas laika. Konstatēts, ka 24 stundu laikā egles miza saista $\text{N} = 2,61\%$, bet pēc 48, 72 un 120 stundām slāpekļa pieaugums ir progresējošs, bet lēns – līdz $3,51\%$.

Mizu materiālu suspendējot amonjaka šķīdumā, fiksētā N rezultāti bija zemāki, nekā izturot gāzveida amonjakā (5. tab.). Acīmredzot, N fiksācijai materiālā ir nepieciešama kaut minimāla, bet tomēr skābekļa klātbūtne, kas mazāk pieejama materiālam šķidrā fāzē. Pēc N saistīšanās no $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ bez oksidētāja, masas zudumi ir tikai $4\text{--}20\%$.

Gan peroksīda, gan persulfāta gadījumā oksidētājs ir aktīvais skābeklis, taču peroksīda gadījumā parauga saskarsmes brīdī ar amonjaka ūdens šķīdumu notiek strauja reakcija. Zinot, ka ūdeņraža peroksīdu amonjakālā vidē paaugstinātā temperatūrā izmanto celulozes iegūšanai (koksnes delignifikācijai) [23], ir skaidrs, ka arī istabas temperatūrā tas kā oksidētājs var destruktīvi iedarboties uz lignīnu, kas bija novērojams eksperimentā. Tas izpaužas gan N fiksācijā, gan polimēra iznākumā (5. tabula).

Tātad, H_2O_2 un $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, kuru oksidējošā iedarbība ir saistīta caur aktīvo skābekli $[\text{O}]$, amonjaka vidē destruktīvi iedarbojas uz mizas matricas aktīvo komponenti – lignīnu.

Slāpekļa saistīšana koku mizā, to apstrādājot ar 20 % amonjaka ūdens šķīdumu (atmosfēras skābekļa klātbūtnē)

Apstr. laiks, h	atmosfērā		vakuumā		suspendēts 50ml	
	N-mizas iznākums, %	N saturs, %	N-mizas iznākums, %	N saturs, %	N-mizas iznākums, %	N saturs, %
Priede						
24	96	2,66	96	2,76	93	1,36
48	86	4,13	97	4,23	92	1,40
Egle						
24	92	2,39	93	2,84	71	1,27
48	84	2,97	84	3,11	70	1,29
Apse						
24	80	1,38	80	1,76	80	1,16
48	73	1,63	83	1,85	78	1,20
Melnalksnis						
24	84	2,37	92	2,41	72	2,10
48	86	3,66	96	3,69	74	2,14
Baltalksnis						
24	84	2,75	84	2,84	62	1,33
48	77	2,80	83	3,11	61	1,36
Egles koksne						
24	99	0,32	99	0,34	99	0,38
48	97	0,33	98	0,36	99	0,42
Baltalkšņa koksne						
24	99	0,75	96	0,79	96	0,68
48	99	0,84	97	0,86	94	0,70

Visos gadījumos līdz ar N-fiksāciju ir novēroti mizu masas zudumi, ko, galvenokārt, veicina oksidētāja destruktīvā darbība. Vairāk tas izpaužas pēc piesūcināšanas ar H_2O_2 un izturēšanas amonjaka vidē: 49–54 %, pie kam atšķirības starp izturēšanu vakuumā vai pie atmosfēras spiediena nav tik izteiktas (skat. 6. tab.).

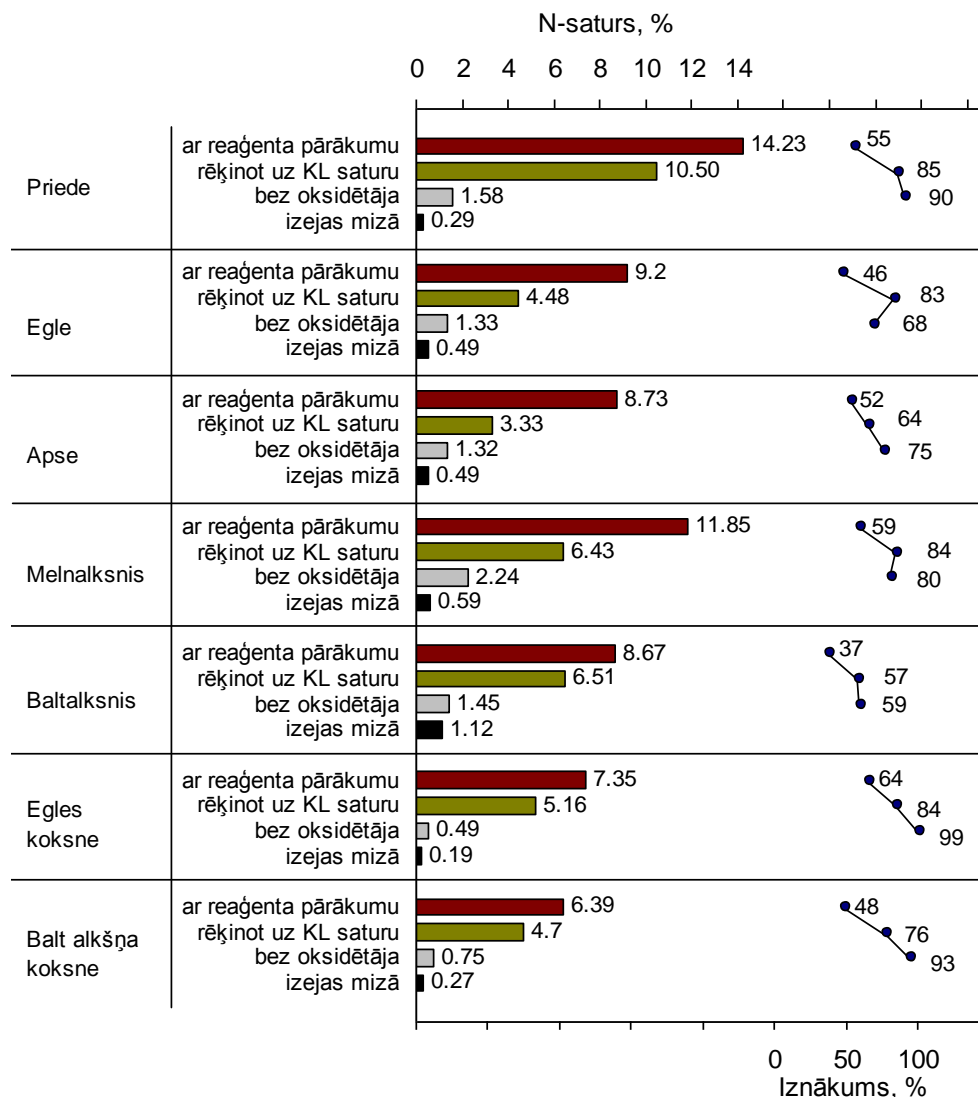
Apstrādājot ātraudzīgās apses hibrīda mizu amonjakālā vidē ar un bez oksidētājiem, salīdzinot ar parasto apsi, šo preparātu slāpekļa saturs bija zemāks, piem., apstrādājot ar oksidētāju H_2O_2 vakuumā, N saturs bija –1,03 %, atmosfērā –0,79 %. Arī pie citiem apstrādes režīmiem, apses hibrīda mizās ievadītā N saturs bija zemāks nekā parastai apsei. Šis ir apliecinājums, ka slāpeklis mizā mūsu apskatītajos gadījumos saistās, galvenokārt, pie lignīna komponentes, bet konkrētajā apses hibrīda mizā tā saturs ir mazāks – 32,8 % pret 42,6 %.

Slāpekļa saistīšana koku mizā, to apstrādājot ar 20 % amonjaka ūdens šķīdumu oksidētāju klātbūtnē

Apstr. laiks, h	$\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bez oksid.)		$\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$		$\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$		$\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$		
	N-mizas iznāk., %	N saturs, %	N-mizas iznāk., %	N saturs, %	N-mizas iznāk., %	N saturs, %	Apstr. laiks, h	N-mizas iznāk., %	N saturs, %
Priede									
24	96	2,66	98	4,06	47	0,89	120	55	14,23
48	86	4,13	96	5,17					
Egle									
24	92	2,39	90	3,00	47	0,87	120	46	9,20
48	84	2,97	89	3,24					
Apse									
24	80	1,38	79	1,58	59	0,84	120	52	8,73
48	73	1,63	79	2,01					
Melnalksnis									
24	84	2,37	94	3,70	54	1,36	120	59	11,85
48	86	3,66	92	4,78					
Baltalksnis									
24	84	2,75	78	2,71	52	0,98	120	37	8,67
48	77	2,80	76	5,02					
Egles koksne									
24	99	0,32	98	0,33	97	0,22	120	64	7,35
48	97	0,33	98	0,37					
Baltalkšņa koksne									
24	99	0,75	98	0,74	86	0,54	120	48	6,39
48	99	0,84	97	0,95					

Iedarbība ar $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Skābā un neitrālā vidē fenolsavienojumi var oksidēties caur fenoksidradikāliem un hinonformām līdz oligomēriem un polimēriem. Sārmainā vidē (mūsu gadījumā amonjaka ūdens šķīdumu + oksidētājs persulfāts) process ir maz pētīts: veidojas tumšas, polimērveidīgas, nešķīstošas vai mazšķīstošas humīnskābēm līdzīgas nogulsnes. Vienlaicīgi notiek dažu benzola gredzenu uzšķelšanās, ko pavada ogļskābes izdalīšanās, kas ir izteiktāka, ja ļauj celties temperatūrai.



2. att. Shematiska slāpekļa satura un iznākuma saistība, mizas apstrādājot ar persulfātu amonjakālā vidē

Nepieciešamā reaģentu daudzuma aprēķināšanai amooksidēšanas veikšanai mizās vadās pēc moduļa, kas attiecināts uz 1g mizas : 50 ml 20 % $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0,5 g [O] no $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$. Paraugu suspensijā atbilstošajā $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ daudzumā un, maisot un dzesējot, lai temperatūra nepārsniedz 20–22°C (ja nepieciešams – kolbu dzesē ar ūdeni), pievieno aprēķināto persulfāta daudzumu (7,5 g ar koncentrāciju 98 %). Maisījumu atstāj uz 120 stundām, izdarot periodisku apmaisīšanu. Seko polimērā produkta filtrēšana, apstrāde ar 20 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ šķīdumu, lai novērstu nogulšņu peptizāciju, un mazgāšana ar ūdeni, žāvēšana un elementanalīze.

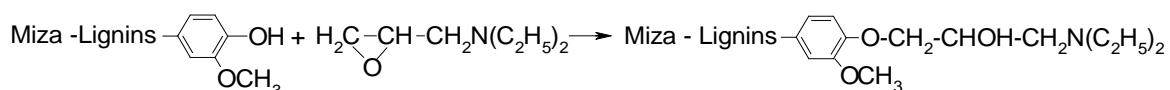
Iedarbojoties uz mizu materiālu ar $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, labāki rezultāti (augstāks N saturs) tika sasniegti priedes un melnalkšņa mizās, 14,23 un 11,85 % attiecīgi (skat. 2. att.). Oksidētāja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pievienošanas brīdī, šīm mizām tika novērota sasilšana, nedaudz uzputošanās (šajās mizās ir augstāks lignīna saturs). Tieši šīm mizām arī pie apstrādes ar DEEPA ir novērojami visaugstākie N rādītāji.

Tika pētītas arī reaģentu daudzuma samazināšanas iespējas. Agrāk noteiktie reaģentu daudzumi ņemti uz 1 g „tīra” lignīna, tāpēc, apstrādājot 1 g mizas ar atbilstošo oksidētāja daudzumu, tas ir ar pārākumu un tā pietiek arī citu, mazmolekulāro fenolu aminēšanai mizā. Pēc apstrādes ar reaģentu daudzumu, kas precīzi aprēķināts pret Klāsona lignīna saturu mizā, N saturs samazinās, bet mizu iznākumi pieaug

Kopumā apskatot sistēmas $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{oksidētājs}$ rezultātus, redzams, ka $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ notiek vislabākā slāpekļa fiksācija un arī iegūtā polimēra iznākumi ir visoptimālākie.

Dezoksiaminēšana – aminēšana ar dietilepoksipropilamīnu (DEEPA)

Lignīna oksialkilēšanas reakcija ar N,N-dietilepoksipropilamīnu (DEEPA) piemērota un pilnveidota lignīna aminēšanai mizās, kur aktīvā aminēšanas komponente DEEPA reaģē pēc šādas shēmas:



un ir novērota laba korelācija starp fenola tipa hidroksigrupu saturu izejas materiālā un N saturu no tiem iegūtajos aminosavienojumos.

Modificēšanai ņemtās aktīvās komponentes daudzumu var precīzi aprēķināt pēc Klāsona lignīna satura mizā, taču reāli aminēties spējīgi ir arī mazmolekulārie, mizas sastāvā esošie fenoli. Tie var palielināt mizā ievadāmā N bilanci un produkta iznākumu. Tāpēc mizu aminēšanai pielietoja hidromoduli, kur aktīvā komponente DEEPA ņemta ar pārākumu: 1 g miza : 1,5 ml DEEPA : 15 ml H_2O . Salīdzināšanai veikta arī mizu aminēšana pēc lignīnam izstrādātās metodikas, kad uz mizu iedarbojas ar sārmaino aminējošo sintēzes maisījumu [32].

Mizas apstrāde ar DEEPA tika veikta pēc 3 metodēm:

1.metode. Parauga apstrāde ar visu sintēzes maisījumu, neizdalot aktīvo komponenti DEEPA no sintēzes vides.

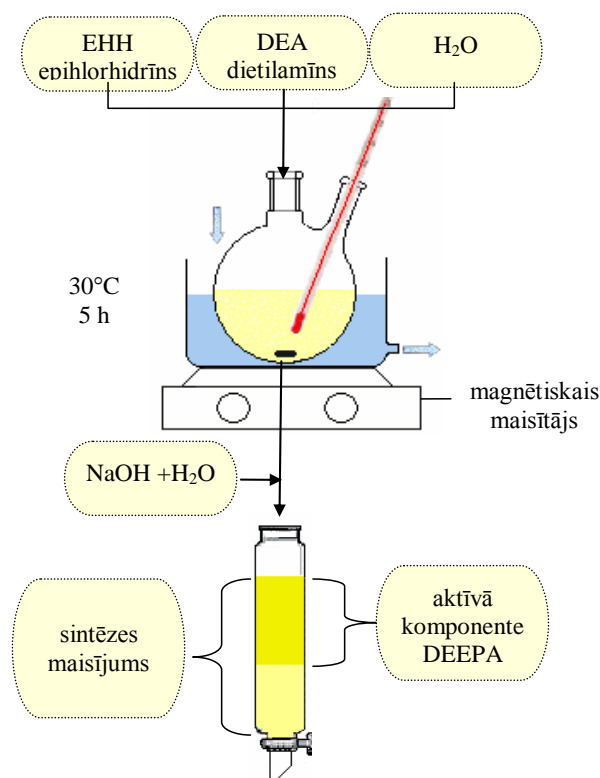
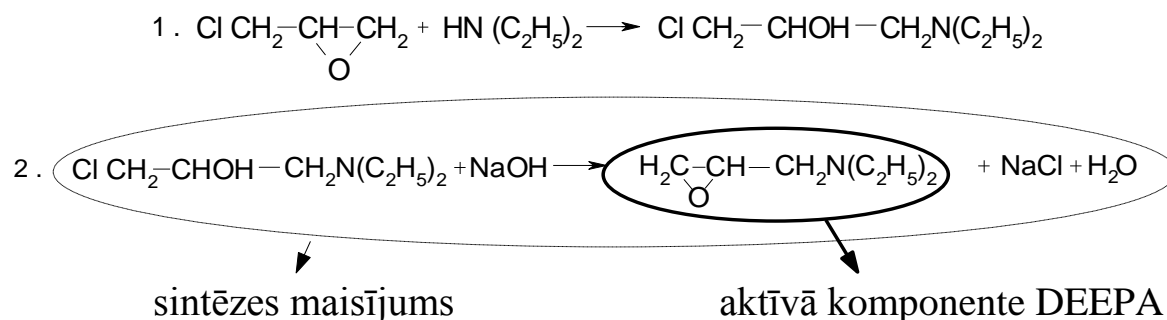
2.metode. Pēc sintēzes dalāmpiltuvē atdalot aktīvo komponenti DEEPA un ievērojot attiecību: uz 1 g mizas + 1,5 ml DEEPA + 15 ml H_2O [33].

3.metode. Aktīvās komponentes DEEPA daudzums precīzi aprēķināts pret Klāsona lignīna (KL) saturu mizā.

Aminējošā reaģenta dietilepoksipropilamīna (DEEPA) sintēze

No 71 ml dietilamīna un 54 ml epihlorhidrīna, pievienojot 2 ml H_2O (reakcijas inicēšanai), uzturot reakcijas temperatūru 28–30°C un nepārtraukti maisot, 5–6 h laikā veidojas dietilaminooksipropoksihlorīds, kuram, pievienojot 32,5 g NaOH, izšķīdinātu 53 ml H_2O , veidojas aminējošā maisījuma aktīvā komponente (DEEPA). Nākamajā dienā pievieno ūdeni ~ 50 ml, līdz nogulsnes izšķīst.

Aktīvās aminēšanas komponentes DEEPA sintēzes no epihlorhidrīna un dietilamīna shēma:

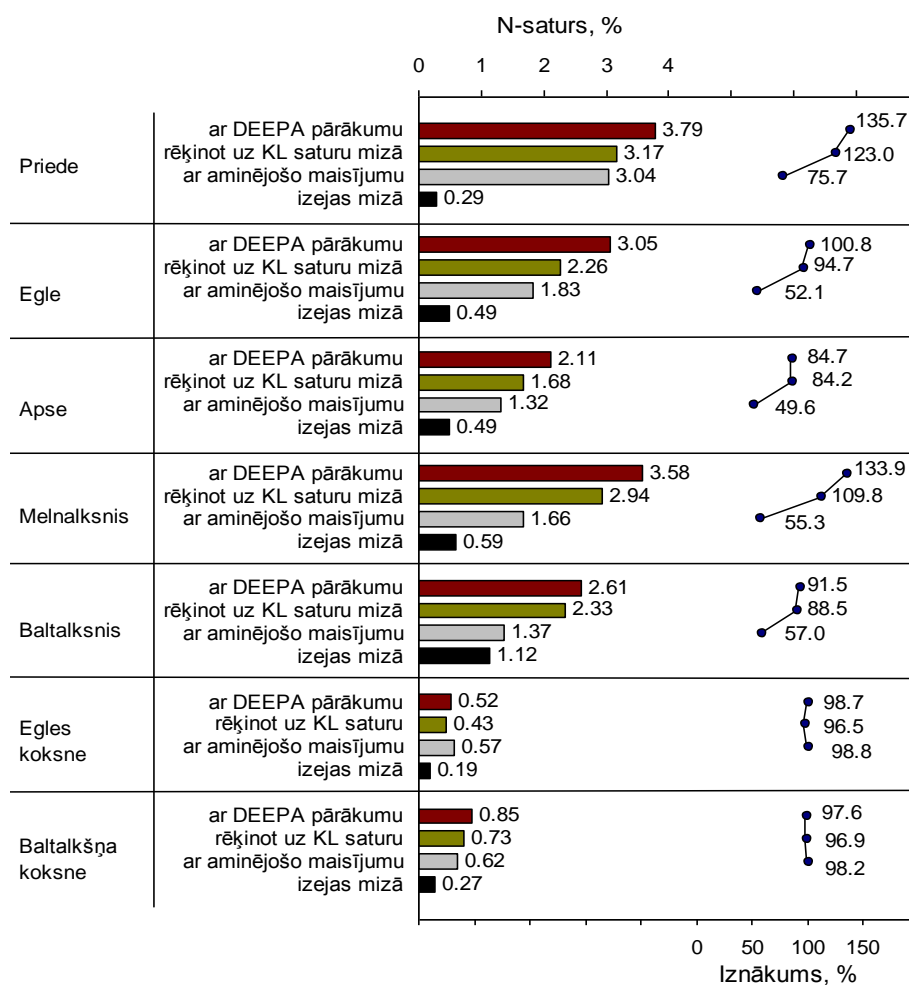


3. att. Aminējošā reaģenta DEEPA sintēzes shēma

Parauga apstrāde – modificēšana: mizu materiālu kopā ar DEEPA 1 stundu karsē ūdens vannā pie 98°C. Atdzesētu filtrē, mazgā ar nelielu ūdens daudzumu, 1 % etiķskābi un vēlreiz ar ūdeni; žāvē gaisā, pēc tam vakuumžāvskapī ar P₂O₅, 40°C temperatūrā; sverot nosaka iznākumu un analizē piesaistītā N saturu.

Kad uz mizu iedarbojās ar sārmaino aminējošo sintēzes maisījumu, bija vērojami iznākuma svara zudumi – no 76 % līdz 50 %. Arī ievadītā N satura vērtības bija zemas. Tika atrasts piemērotāks mizu aminēšanas ar DEEPA paņēmiens, izdalot aktīvo komponenti no sintēzes maisījuma un apstrādājot mizas ar aminējošās komponentes DEEPA pārākumu. Kā redzams 4. attēlā, iznākumi vairumā gadījumos ievērojami palielinās.

Ar DEEPA aminētas priedes mizu mulčas sagatavošanā pētīta mizas daļiņu izmēru ietekme uz piesaistītā N daudzumu: ievērojami pieaugot daļiņu izmēriem, ievadītā N daudzums krītas: no 3,84 % (ar izmēru <1 mm), līdz 3,35 % (2–5 mm), un 2,9 % (5–7 mm).



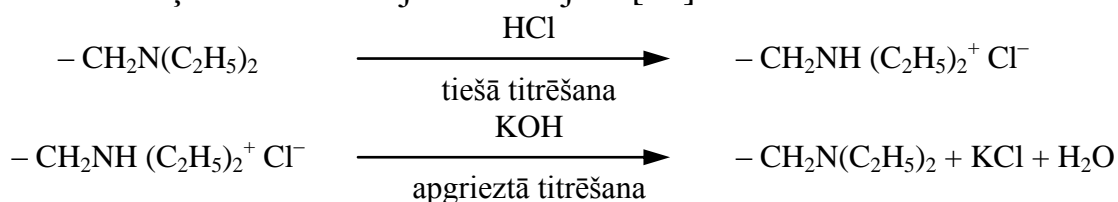
4. att. Slāpekļa saturs un aminēto mizu iznākumi, apstrādājot ar DEEPA (salīdzinājums ar koksni)

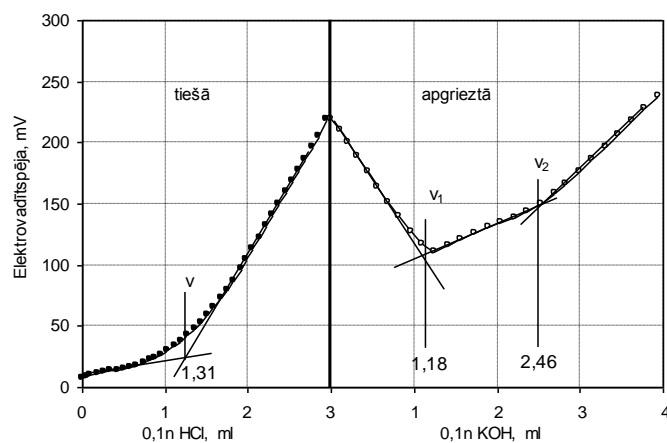
Apses hibrīda mizai arī pēc apstrādes ar DEEPA komponenti ņemta pārākumā: 1,5 ml DEEPA : 15 ml H₂O, ievadītā slāpekļa saturs arī bija tikai 1,36 %, salīdzinot ar parastās apses mizu – 2,11 %, jo atšķirīgi ir to lignīna saturi mizās.

rezultāti Pielietojot dažādas modificēšanas metodikas koksnei un mizai vērojamas atšķirības: aminēto produktu iznākumos un ievadītā N saturā. Koksne rezultāti ir zemāki, bet stabilāki.

Līdz ar N saturu mainās arī C, H un O, līdz ar to aminēšanās ar DEEPA rezultātā mizā var ievadīt plašu N saturošu funkcionālo grupu gammu: amīdu, imīdu, imīnu, amonija, nitrilu veidā.

Aminogrupu klātbūtne ar dietilepoksipropilamīnu apstrādātos lignīna preparātos ir pierādāma ar konduktometriskās titrēšanas palīdzību, kad uz tiešās un apgrieztās titrēšanas līknēm (5. attēls) redzams aminogrupas titrēšanās apgabals saskaņā ar notiekošajām reakcijām [32]:





5. att. Ar DEEPA aminētos priedes mizas tiešā un apgrieztā titrēšana

No mizas neizdalītais, ar DEEPA apstrādātais lignīns saistībā ar citiem komponentiem atrodas apgrūtinātā stāvoklī, tāpēc titrēšanas līknes nav tik akurātas. Precīzākas ir apgrieztās titrēšanas līknes (skat. 7. tab. 4. aili). Līknēs redzamais plato raksturo aminogrupu titrēšanas apgabalu. Pēc tā aprēķinātais amīnu slāpekļa saturs nesakrīt ar kopējo noteikto elementslāpekļa saturu, tātad ne viss slāpeklis ir saistīts amīnu grupas veidā.

7. tabula.

Ar DEEPA ievadītā slāpekļa sadalījums mizu paraugos

Izej- materiāls	N kopējais elementu, %	N amīnu titrējot		N citā formā, % (2-4)	OH _{fen} (ar hemo- sorbcijas metodi), %	OH _{fen} (aprēķinot pēc N _{kop.})*, %	OH _{fen} (aprēķinot pēc N _{am.})*, %
		tiešā, %	apgr., %				
1	2	3	4	5	6	7	8
Priede	3,84	1,83	1,79	2,05	4,70	4,68	2,20
Egle	3,10	1,28	1,51	1,59	3,94	3,78	1,00
Apse	2,11	0,81	0,81	1,30	2,77	2,57	0,98
Melnalksnis	3,58	1,67	1,88	1,70	4,30	4,36	2,21
Baltalksnis	2,61	0,86	1,12	1,49	4,49	3,18	1,20

Piezīme: $N = 1,4 [\text{OH}] / 1,7 + 0,129 [\text{OH}]$ [32],

$$\text{jeb } [\text{OH}]^* = \frac{1,7[\text{N}]}{1,4 - 0,129[\text{N}]}, \% .$$

Tīra lignīna gadījumā pastāv laba korelācija starp OH_{fen} un ievadīto N daudzumu.

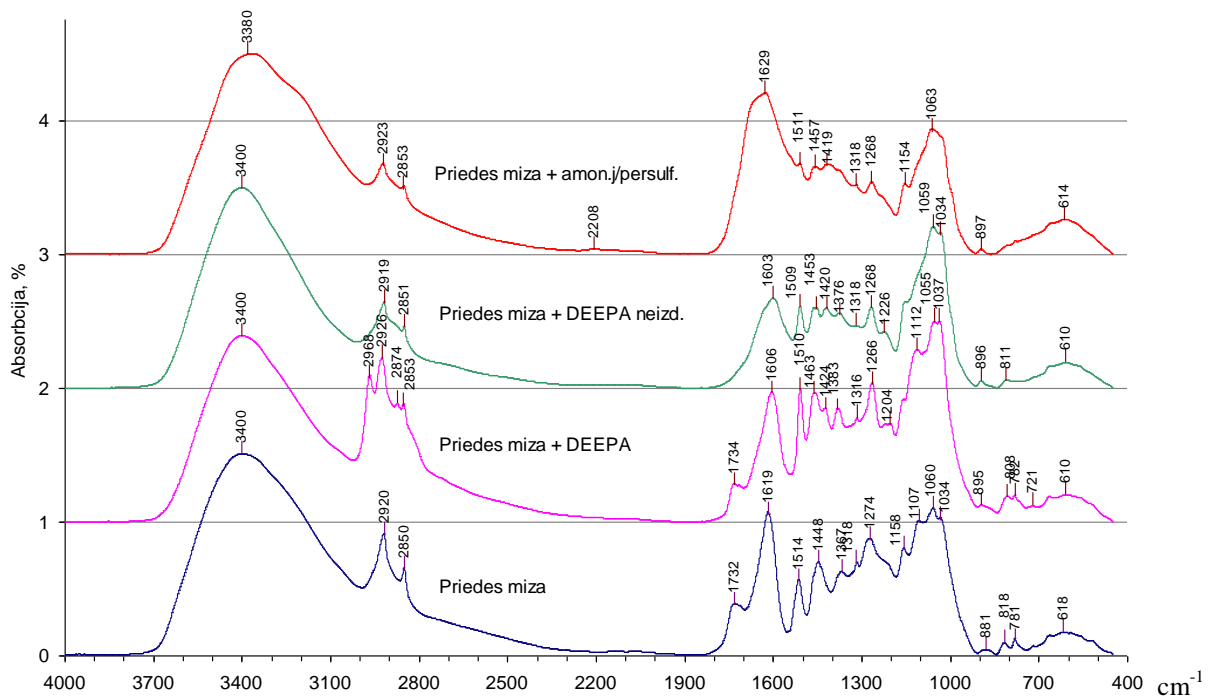
$$[\text{OH}]^* = \frac{1,7 \cdot [3,84 / 100]}{1,4 - 0,129 \cdot [0,0384]} = 4,68\% \quad (\text{pēc } N \text{ kopējā});$$

$$[\text{OH}]^* = \frac{1,7 \cdot [0,0181] \cdot 100}{1,4 - 0,129 \cdot [0,0181]} = \frac{3,077}{1,3977} = 2,20\% \quad (\text{pēc } N \text{ amīnu}).$$

7. tabulas rezultāti (6. un 7. aile) norāda uz labu sakritību starp fenolu tipa hidroksilgrupu saturu izejas mizās (6. aile), kas noteikts eksperimentāli ar hemosorbcijas metodi, un teorētiski aprēķināto OH_{fen} (7. aile) pēc mizās ievadītā kopējā slāpekļa satura (no 2. ailes). Zinot, ka ar DEEPA reaģē galvenokārt OH_{fen} un zinot šo grupu saturu mizas lignīnā, var aprēķināt citos monomēros fenolos ievadīto slāpekļa daudzumu, kas tabulā parādīts 5. ailē.

Redzams, ka visās procedūrās, kas saistītas ar mizu sārmaino apstrādi, būtiska loma ir reakcijas videi. Mizu aminēšana sistēmā, kur aktīvā komponente DEEPA ņemta ar pārākumu (1 g miza : 1,5 ml DEEPA : 15 ml H_2O), notiek vislabākā slāpekļa fiksācija un arī iegūtā polimēra iznākumi ir optimālākie. Atspoguļotie rādītāji uzskatāmi demonstrē, ka mizu komplicētais sastāvs ar ekstraktvielu bagātību, prasa ievest korekcijas esošajās metodikās un izstrādāt jaunas gan to ķīmiskai analīzei, gan modificēšanai.

FTIR uzņemtie spektri ar dažādām modificēšanas metodēm apstrādātām mizām parāda izmaiņas iegūtajos preparātos. Dietilaminooksipropoksigrupas klātbūtni aminētajās mizās novēro ar jaunu pīķu parādīšanos $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ rajonā (C–H saišu svārstību josla), kas raksturīgi metil-, metilēn- grupām, kuras ietilpst propil- un etil- aizvietotajos. Aplūkojot modificētu priedes mizu un salīdzinot to ar nemodificēta parauga spektru, redzams, ka ar DEEPA maisījumu apstrādātajā parauga spektrā, kā arī amooksidēšanas ar persulfātu paraugā vairs neuzrādās C=O svārstībām atbilstošā intensitāte $\sim 1735\text{ cm}^{-1}$ rajonā. Uzskatām, ka šī daļa attiecas uz šķīstošajiem, aminētajiem savienojumiem, kurus aminētais produkts vienkārši vairs nesatur. Analoga aina novērojama arī modificētu koksnes paraugu spektros.



6. att. Priedes mizas FTIR spektri modificētiem un izejas paraugam

Visu mizu paraugos, kas apstrādāti ar amonjaka ūdens šķīdumu un persulfātu, raksturīgs lignīna gvajakola struktūru absorbcijas intensitātes kritums pie $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$, kas oksidatīvajā amonolīzē saistās ar jauna N heterocikla izveidošanos demetoksilēšanās rezultātā. Arī autors [34] novērojis šādas sakarības.

Salīdzinot izejas un modificētas egles un baltalkšņa koksnes spektru joslas $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ rajonā, nav novērojamas pīķu izmaiņas vai nobīdes. Nozīmīgs absorbcijas intensitātes kritums ir novērojams ar amonjaka ūdens šķīdumu un persulfātu modificētajā egles koksnes paraugā pie 1300 cm^{-1} .

FTIR spektri parāda, ka modifikācijas rezultātā pazudušas dažas lignīnam raksturīgās klasiskās absorbcijas joslas, taču to vietā parādās aminētu lignīnu spektru plašas joslas $4000\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ un $1700\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ apgabalā (ar vāji izteiktiem maksimumiem), kas raksturīgas heterocikliskiem savienojumiem.

Polifenolu un tannīnu N - atvasinājumi

Tannīni ir bagāti ar --OH_{fen} grupām, kuras, kā jau esam agrāk parādījuši, ir reaktīvās grupas N-funkciju veidošanā.

Ar dažādiem režīmiem izdalīto preparātu iznākumi no egles un melnalkšņa mizas, kā arī analīžu rezultāti apkopoti 8. tabulā.

8. tabula

Dažādos ekstrakcijas režīmos no mizām izdalīto polifenolu iznākumi un to raksturojums

Ekstrakcijas režīms	Polifenolu ekstrakts			Klāsona lignīns nešķīstošajā daļā jeb atlikumā pēc ekstrakcijas %
	Iznākums, %	OCH ₃ , %	Tannīni, %	
Egle				
H ₂ O-100°C-3 h	37,4	2,00	36,2	32,63
1 % NaOH-25°C-1 h	38,8	1,58	30,9	29,11
1 % NaOH-100°C-1 h	39,5	0,84	29,2	30,03
Melnalksnis				
H ₂ O-100°C-3 h	22,3	1,51	19,2	49,73
1 % NaOH-25°C-1 h	30,1	0,93	26,1	49,94
1 % NaOH-100°C-1 h	33,4	1,21	36,1	49,84

Rezultāti parāda, ka polifenolus no mizām var vienlīdz labi izekstrahēt ar neitrālu šķīdinātāju – vārot mizas ar k.H₂O 3 stundas, vai ar 1 % sārmu, apstrādājot mizas 1 stundu 100°C temperatūrā. 1 % sārms ir efektīgs šķīdinātājs polifenolu izdalīšanai, jo praktiski jau 1 stundas laikā istabas temperatūrā (maisīšana un N₂ plūsma) izdodas izdalīt no mizas visus polifenolus.

Daudzās rūpnieciski izmantojamās mizās miecvielu saturs parasti ir robežās no 10 – 20 % [35].

Slāpekļa saistīšana mizu polifenolos, tos apstrādājot ar DEEPA

Ekstrakcijas režīms	Polifenolu ekstrakts		Nešķīstošā daļa jeb atlikums pēc ekstrakcijas	
	Aminētais iznākums, %	N kopējais, %	Aminētais iznākums, %	N kopējais, %
1	2	3	4	5
Egle				
H ₂ O-100°C-3 h	98,9	4,08	103,3	1,35
1 % NaOH-25°C-1 h	98,3	3,95	102,8	1,37
1 % NaOH-100°C-1 h	97,9	3,79	100,6	1,22
Melnalksnis				
H ₂ O-100°C-3 h	99,6	4,74	108,1	2,94
1 % NaOH-25°C-1 h	99,4	4,96	105,3	2,72
1 % NaOH-100°C-1 h	99,1	4,80	111,1	2,55

Ar dažādiem paņēmieniem (skat. 9. tabulu) izekstrahētais polifenolu ekstrakts prezentē to pašu ķīmisko sastāvu. Uz to norāda vienāda N saturs ar DEEPA aminētajās frakcijās, kā arī līdzīgie iznākumi.

Amīnu titrēšana ar DEEPA apstrādātajos mizu polifenolu ekstraktos

Ekstrakcijas režīms	N kopējais, %	N amīnu titrējot	
		tiešā, %	apgrieztā, %
1	2	3	4
Egle			
H ₂ O-100°C-3 h	4,08	3,42	4,56
1 % NaOH-25°C-1 h	3,95	2,41	3,75
1 % NaOH-100°C-1 h	3,79	2,18	4,56
Melnalksnis			
H ₂ O-100°C-3 h	4,74	3,36	4,79
1 % NaOH-25°C-1 h	4,96	2,46	3,50
1 % NaOH-100°C-1 h	4,80	2,07	3,70

10. tabulas rezultāti parāda:

1) Ka ar konduktometriskās titrēšanas metodi, var noteikt amīnu veidā saistīto N ar DEEPA apstrādātajos mizu ūdens un sārma ekstraktos, pie kam „tiešajā” titrēšanā (ūdens vide) aminogrupu disociācija ir vāja, un to notitrēšana nenotiek kvantitatīvi; „atpakaļtitrēšanā” – izveidojusies amīnu sāls forma atbrīvo ekvivalentu HCl daudzumu, kas precīzāk atspoguļojas titrēšanas līknēs un rezultātos. Turpmāk citus aminētu mizu ekstraktu (izejas mizu ~ 100,0 mg) preparātus apstrādā ar fiksētu daudzumu (5,0 ml) 0,1 n HCl, periodiski apmaisot un atstāj uz 24 stundām; izveidojušos sāls formu attitrē ar 0,1 n KOH.

2) Egles un melnalkšņa ūdens ekstraktos gandrīz viss aminēšanā ievadītais N ir saistīts amīnu funkcijas veidā (tab. 10. aile 2. un 4.); melnalkšņa mizas sārnu ekstraktos ievadītajam N var būt arī citi N-saistības veidi.

3) Pēc kopējā ievadītā N satura redzams, ka aminētie sārma un ūdens ekstrakti satur ievērojamu daudzumu aminēties spējīgus, neligniniskas dabas fenolu tipa savienojumus; sārma ekstrakti varētu saturēt arī nedaudz aminēta lignīna komponenti.

4) Ja salīdzina 10. un 11. tabulas rezultātus, redzams, ka N kopējais aminētos karsta ūdens un 1 % NaOH ekstraktos ir vairākas reizes lielāks par N-kopējais aminētajā atlikumā, kas apstiprina polifenolu klātbūtni ekstraktos.

5) Gan H₂O, gan sārms paaugstinātā temperatūrā ir vienlīdz labs fenolu tipa savienojumu ekstragents, uz ko norāda stablais N saturs iegūtajos aminētajos ekstraktos un atlikumos.

11. tabula

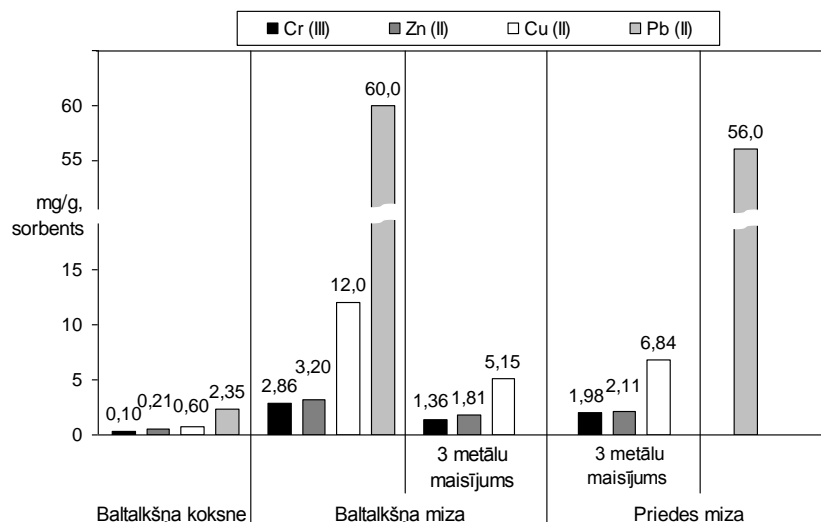
Slāpekļa saistība ar DEEPA aminētos mizu atlikumos

Ekstrakcijas režīms	N amīnu (ar kondukt. titrēš.), %	N kopējais (ar element- analīzi), %	N paraugā (ar citu saistības veidu), %	KL atlikumā, %
1	2	3	4	5
Egle				
H ₂ O-100°C-3 h	1,39	1,35	0,04	32,63
1 % NaOH-25°C-1 h	1,07	1,37	0,30	29,11
1 % NaOH-100°C-1 h	0,78	1,22	0,44	30,03
Melnalksnis				
H ₂ O-100°C-3 h	1,22	2,94	1,72	49,73
1 % NaOH-25°C-1 h	1,24	2,72	1,48	49,94
1 % NaOH-100°C-1 h	1,11	2,55	1,44	49,84

Ar DEEPA aminētu baltalkšņa un priedes mizu smago metālu sorbcijas mēģinājumi (praktiskais pielietojums)

Pateicoties saglabātai submikroskopiskai struktūrai (fizikālā sorbcija) un aminētas mizas spējai ar smagajiem metāliem veidot iekšējos kompleksos savienojumus (ķīmiskā sorbcija), tās var pielietot smago metālu saistīšanai no tos saturošām sistēmām (komunāliem ūdeņiem, nokrišņu ūdeņiem augsnes virskārtā caur mulču, piem., pilsētas apstādījumos).

Ar atomabsorbtoometru Shimadzu analizēta un 7. attēlā demonstrēta ar DEEPA modificētu baltalkšņa un priedes mizu smago metālu jonu Cr³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ sorbcija, salīdzinot ar modificētu koksni izmantojot šo metālu sāļu ūdens šķīdumus (CrN₃O₉·9 H₂O, CuSO₄·5 H₂O, ZnSO₄·7 H₂O, Pb(NO₃)₂), kā arī to maisījumu.



7. att. Aminētu koksnes un mizu sorbentu smago metālu sorbcija

Jāņem vērā, ka attīrāmajos objektos ne vienmēr ir maksimāli iespējamā jonu koncentrācija, un ka jonu starpā notiek sava veida sorbcijas konkurence, kuras noteicošie faktori ir gan vides pH, gan citu piesārņojuma aģentu klātbūtne.

Noskaidrots, ka:

1) Salīdzinot ar modificētu koksni, modificētu mizu aktivitāte uz smago metālu sorbciju ir ievērojami augstāka, (skat. diagrammu).

2) Mizu spēja saistīt smagos metālus mainās sekojošā rindā: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+}$. Līdzīgi rezultāti iegūti citu autoru pētījumos [36].

3) No modificētas baltalkšņa mizas iegūtie sorbējošie materiāli ir ar augstu sorbcijas aktivitāti attiecībā uz Pb^{2+} un Cu^{2+} .

Sadarbībā ar Baltkrievijas NA Mehānikas un metālpolimēro sistēmu institūtu risināta atstrādāto sorbcijas materiālu utilizācija, akcentējot resurstaupīgas tehnoloģijas izstrādāšanu kompozītmateriālu ražošanai no lignocelulozes atkritumiem un otrreizējiem polimēriem. Praksē pārbaudīta polimērkompozītmateriālu iegūšanas iespēja ar metālus saturošu lignocelulozes pildvielu; veikti nepieciešamie eksperimenti receptūras izstrādāšanai, lai iegūtu kompozītmateriālus ar augstu pildījuma pakāpi.

Kompozīti, kuros ir pielietotas funkcionalizētas mizas un otrreizējais polipropilēns

Koksnes, t.sk. mizu un tās atsevišķo komponentu modifikācija, pielietojot tās kā pildvielas sintētiskos polimēros, ir saistoša no teorētiskā, bet īpaši no iegūstamo produktu praktiskā pielietojuma viedokļa. Pieredze rāda, ka pat salīdzinoši mazaktīvo tehnisko lignīnu var pielietot sintētisko sveķu un plastmasu iegūšanā, par ko galvenokārt ir atbildīgas lignīna aromātiskās struktūrvienības ar aktīvajām fenolu tipa hidroksilgrupām. Citu autoru [37] skatījumā, no koksnes (analogi mizas) neizolēts lignīns, kur tas ar citām reakcijspējīgām funkcionālajām grupām ir saistīts vienotā ligno-ogļūdeņražu kompleksā, ir aktīvāks par izolētajiem preparātiem. Šie autori protolignīnam

piešķir paaugstinātu aktivitāti saistībā ar spēju veidot ķīmiskās saites starp lignīnu un sintētisko polimēru makromolekulām.

Latvijas – Baltkrievijas bilaterārā projekta ietvaros (2007.–2009.) „Resurstaupīgas tehnoloģijas izstrādāšana kompozītmateriālu ražošanai no lignocelulozes atkritumiem un otrreizējiem polimēriem. Lignocelulozes atkritumu un tehnisku lignīnu modificēšanas efektīvu paņēmieni izstrādāšana polimērkompozītmateriālu ieguvei”, tika risinātas uz dabas polimēriem bāzētu kompozīto materiālu radīšanas iespējas, kas balstās uz attiecīgo materiālu savietojamības kompozītā izpēti, lignocelulozes materiāla, t.sk. mizas pildvielas fizikāli-ķīmiskās modifikācijas paņēmieni izstrādāšanu, kā arī pildvielas-saistvielas daļiņu starpāzu slāņa struktūrveidošanās procesu izpēti.

Kompozītu iegūšanai izmantoja nemodificētu un modificētu ar DEEPA mizu materiālu, kā arī koksnes skaidiņas ar daļiņu izmēriem 0,5–0,8 mm. Kā termoplastisko polimēro saistvielu pielietoja otrreizējo polipropilēnu (PP) pulvera veidā pie pārstrādes temperatūras, kas nepārsniedz koksnes termooksidējošās destrukcijas temperatūru. Ar PP saturu virs 50 % izstrādājuma fizikāli-mehānisko īpašību būtiska uzlabošanās vairs nenotiek. Tajā pašā laikā, kompozīcijas sastāvā iekļaujot mazāk par 50 % lignocelulozes (miza, koksnes skaidas) pildvielu, vērojama dažu ekspluatācijas īpašību pasliktināšanās un izstrādājumu izmaksu pieaugums. Šiem kompozītiem kā optimālākais sastāvs tika izvēlēts: PP / lignocelulozes pildviela attiecībās 50 / 50 %.

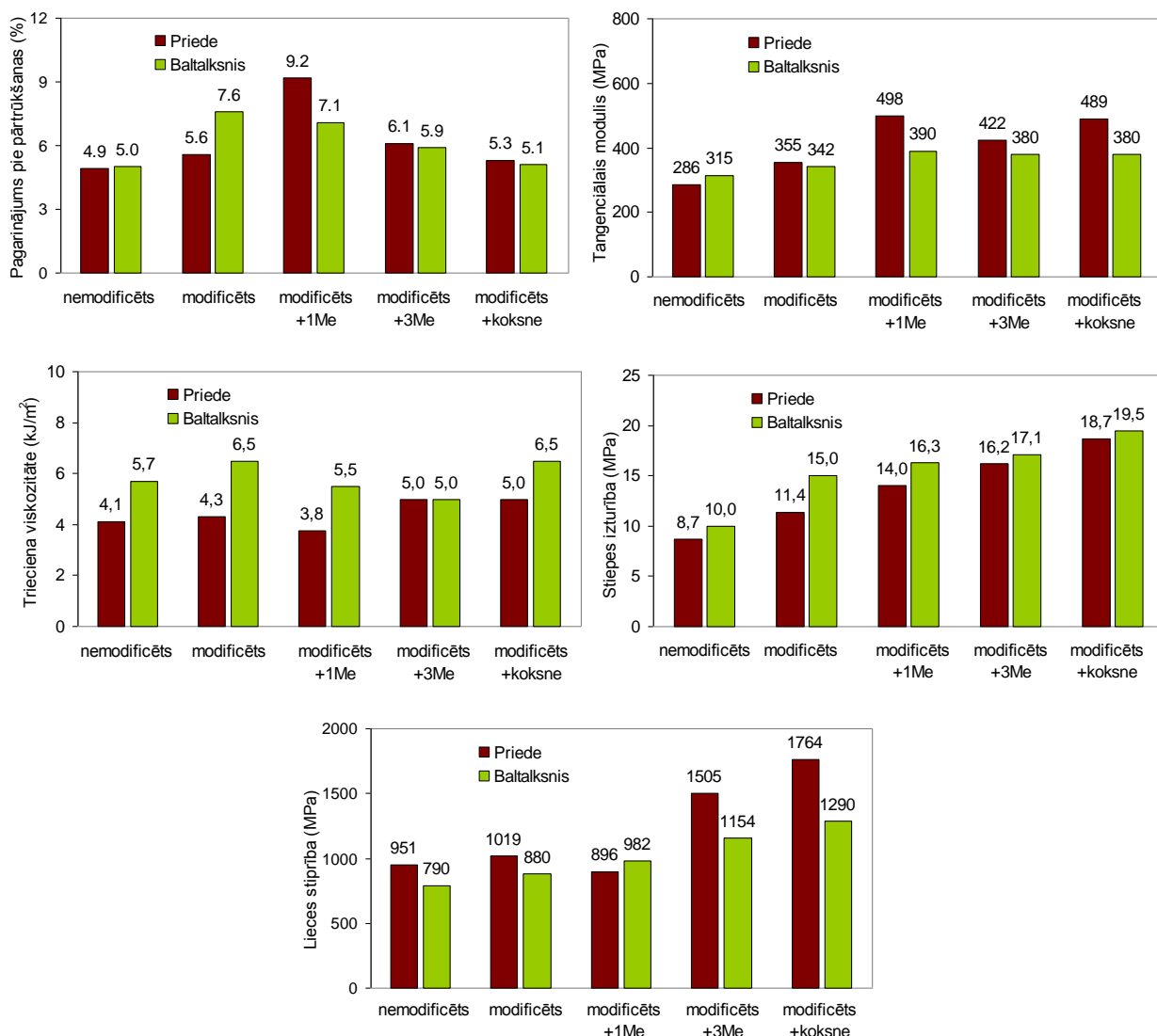
Nemodificētu un ar DEEPA modificētu mizu kompozītiem tika sastādītas šādas receptūras:

1. Otrreizējais PP (50 %) / izejas miza (50 %).
2. Otrreizējais PP (50 %) / modificēta miza (50 %).
3. Otrreizējais PP (50 %) / atstrādātais mizas sorbents-1 Me: Pb^{2+} (50 %).
4. Otrreizējais PP (50 %) / atstrādātais mizas sorbents-3 Me: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (50 %).
5. Otrreizējais PP (50 %) / modificēta miza (25 %) / priedes kokskaidas (25 %).

Kā redzams grafikos (8. att.), modificētās mizas pildvielas kompozīti raksturojas ar samērā augstiem fizikāli-mehāniskiem rādītājiem, salīdzinot ar nemodificētu mizu paraugiem. Baltalkšņa mizas kompozītiem pagarinājums pie pārtrūkšanas un stiepes izturība palielinās par ~50 % salīdzinot ar nemodificētas mizas kompozītu. Augstais pagarinājums pie pārtrūkšanas liecina par kompozīcijas materiālu komponentu papildus plastifikāciju. Turpretī, lieces stiprība un trieciena viskozitāte abu mizu kompozītu paraugiem praktiski nemainījās. Atsevišķos rādītājos baltalkšņa miza uzrāda par 30–50 % augstākus rezultātus nekā priedes miza, izņemot lieces stiprības rādītājus.

Ir zināms, ka kompozītu – kokskaidas + miza + polimērs – fizikāli-mehāniskās īpašības uzlabojas, palielinot koksnes skaidu saturu paraugā [38–40], kas atspoguļojas arī mūsu rezultātos. Tā lieces stiprība iegūtajiem modificētās priedes miza + kokskaidas + PP paraugiem palielinās ievērojami – pat par 73 %, salīdzinot ar kompozīciju priedes miza + PP.

Iegūti kompozīti no atstrādātiem, smagos metālus saturošiem sorbentiem: Pb^{2+} saturošs sorbents no priedes un baltalkšņa mizām un Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} saturošs sorbents no priedes un baltalkšņa mizām. Arī šie kompozītmateriāli uzrādīja labas fizikāli mehāniskās īpašības.



8. att. Dažādu iegūto kompozītu paraugu fizikāli-mehāniskie rādītāji

SECINĀJUMI

1. Noskaidrots, ka klasisko koksnes lignīna kvantitatīvās noteikšanas metodi (Klāsona metode) nevar tieši transformēt mizu analīzei, jo tās ir bagātākas ar ekstraktvielām, un tas var ietekmēt analīzes gaitu un rezultātu. Rekomendējam veikt mizu secīgu ekstrakciju ar organiskajiem šķīdinātājiem, karstu ūdeni un papildus ekstrakciju ar 1 % NaOH 100°C temperatūrā, galvenokārt mizas fenolu un polifenolu atdalīšanai. Pēc šādas ekstrakcijas atlikumā noteiktais lignīna saturs analizētajos paraugos ir: priedes mizā 51,2 %, melnakšņa – 49,1 %, apses – 42,6 %, baltalkšņa – 36,5 %, egles – 36,3 %.
2. Pirmo reizi modificēts lignīns mizā *in situ*, neizdalot to no lignocelulozes kompleksa. Noskaidrota slāpekļa fiksācija piecos dažādu Latvijas koku sugu mizu paraugos, veicot to apstrādi ar amonjaka ūdens šķīdumu bez spiediena un pielietojot dažādus oksidētājus.
3. Konstatēts, ka miza, atšķirībā no aplieves koksnes, uzrāda paaugstinātu spēju ķīmiski saistīt slāpekli. To nosaka, galvenokārt, augstais lignīna saturs mizās ar aktīvajām aromātiskajām OH -grupām, kā arī citu fenolu tipa savienojumu klātbūtne.
4. Noskaidrots, ka dezoksiaminēšanas reakcija ar dietilepoksipropilamīnu (DEEPA) ļauj mizā ievadīt trešējās dietilaminogrupas. Noskaidrota reakcijas vides ietekme un optimālākais mizu aminēšanas režīms: 1 g miza : 1,5 ml DEEPA : 15 ml H₂O. Stipri sārmainā vidē var notikt fenolu, t.sk. lignīna, oksidēšanās, kas atstāj iespaidu uz modificētā produkta iznākumu un īpašībām.
5. Atrasts, ka lietojot hidromoduli ar aktīvās komponentes DEEPA pārākumu, ievadītā slāpekļa daudzums pētītajās mizās ir atšķirīgs un mainās secībā: priede > melnalksnis > egle > baltalksnis > apse. Priedes un melnalkšņa mizās ievadītā N saturs ir visaugstākais, 3,84 un 3,58 % ar produkta iznākumu 135 % un 134 %, attiecīgi.
6. Pētīta slāpekļa oksiamonolīzes saistīšana koku mizās amonjakālā vidē (20 % NH₃⁺ · H₂O), tās apstrādājot ar dažādiem oksidētājiem zemās temperatūrās (25°C), par ko literatūrā ir maz darbu. Konstatēts, ka augstu slāpekļa saturu izdodas ievadīt oksiamonolīzes reakcijās, kā oksidētāju izmantojot amonija persulfātu (NH₄)₂S₂O₈. Augstākais N saturs ievadīts priedes un melnalkšņa mizās: 14,32 % un 11,85 %, attiecīgi, pie samērā zemiem iegūtā polimēra iznākumiem 55 % un 59 %.
7. Modifikācijas rezultātā uzlabojas pētīto mizu sorbcijas īpašības. Veicot modificēšanu *in situ*, tiek saglabāta mizas submikroskopiskā struktūra un fizikālās sorbcijas spēja; aminētai mizai piemīt arī ķīmiskās sorbcijas spēja, t.i. ar smagajiem metāliem veidot iekšējos kompleksos savienojumus, kā rezultātā tās var pielietot smago metālu saistīšanai no tos saturošām sistēmām (komunāliem ūdeņiem, nokrišņu ūdeņiem augsnes virskārtā caur

mulču, piem., pilsētas apstādījumos). Mizu spēja saistīt pētītos smagos metālus mainās sekojošā rindā: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+}$.

8. Modificēts mizu materiāls satur slāpekli augiem viegli uzņemamā veidā; šādu mizas mulču var pielietot kā augsnes strukturētāju, melioratoru un vienlaicīgi biomēslojumu (biodegradācijas rezultātā palielinās humusa saturs augsnē).
9. Modificēšana ar diviem atšķirīgiem modificēšanas paņēmieniem ļauj iegūt N saturošus mizu materiālus ar jaunām, praktiski izmantojamām īpašībām, t.sk. videi draudzīgu sorbentu un kompozītmateriālu izstrādāšanai.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Zaķis Ģ., Neiberte B., Mekša M. LR Pat. P-93-422, 1993, N5213.
2. Смоголь В. А., Максимова Л. А., Майоре А.Я, Закис Г.Ф. Специфическая сорбционная активнос нового энтерального растительного сорбента // *Latvijas Zinātņu Akadēmijas Vēstis. B.* - 1993. - 1. - 78-79 с.
3. Neiberte B., Zaķis Ģ., Čipnīte V., Grigiškis S. Aminolignīni kā aktīvi smago metālu jonu sorbenti // *Latvijas Ķīmijas Žurnāls* - 2001. - 1. - 68-70. lpp.
4. Zakis G., Neiberte B., Verovkins A. Nitrogen – Containing Derivatives of Lignin and Their Applicability // 9ht European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Utilization of lignocellulosics and by-products of pulping. - Riga, Latvia. 2004. - 451-455 p.
5. Nachikama Y., Okabe J. Reduction of nitrolignin. *Technol. Repts Osaka Univ.* - 1956. - 6. - 171-177 p.
6. Мищенко Г.Л., Вацуро К.В. Синтетические методы органической химии. – Москва: Лесная промышленность, 1982. - 440 с.
7. Ковальчук Б.В., Форостян Ю.Н. Превращение гидролизного лигнина подсолнечной лузги в водно-аммиачной среде // *Химия природ.соед.* - 1972. - № 3. - 380-383 с.
8. Форостян Ю.Н., Ковальчук Б.В. О взаимодействии гидролизного лигнина подсолнечной лузги с аммиаком // *Химия природ.соед.* - 1972. - № 1. - 136-138 с.
9. Форостян Ю.Н., Кузмичева О.Н. О взаимодействии гидролизного аммонизи-рованного лигнина с бромом // *Химия природ.соед.* - 1976. - № 4. - 562-563 с.
10. Форостян Ю.Н., Секацкий А.А., Дубник Л.И. Аммонолиз гидролизного лигнина для получения преобразователя ржавчины // *Гидролизн. и лесохим. пром-сть.* - 1979. - № 2. -14-15 с.
11. Форостян Ю.Н., Широков О.В., Форостян Е.М. Аммонолиз техни-ческих лигнинов // *Химия природ.соед.* - 1987. - № 2. - 275-278 с.
12. Шорыгина Н.Н., Изумрудова Т.В., Хованская А.П., Тычина В.Д., Михайлов Н.П. Амминирование лигнина // *Тр. ЛТА.* - 1960. - Вып.91. - 211-216 с.
13. Namala S.L., Koivunen S.T., Kontturi A.K., Sarkkinen V.J. Menetelma alkanoliamiini-lignosulfonaattien valmistamiseksi. Pat. 60874 Finl. – 1981.
14. Doughty J.B. Reactions of ethylenimine with alkali lignins // *Forest Prod. J.* - 1963. - 13. - 9. - 413-415 p.
15. Mikawa H., Sato K., Takasaki C., Ebisawa K. Studies on the cooking mechanism of wood. XV. Mannich reaction on lignin model compounds and the estimation of the amount of the simple guaiacyl nucleus in thiolignin // *Bull.Chem.Soc. - Japan.* 1956. - 29. - 259-265 p.
16. Закис Г.Ф., Лудзиша А.С., Нейберте Б.Я. Действие на лигнин песульфатов. 4. Окисление некоторых простых моделей лигнина

- персульфатом в аммиачной среде // Химия древесины. - 1974. - № 15 - 110-114 с.
17. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я. Окисление лигнина и модельных фенолов аммиачным раствором // Химия древесины. - 1983. - № 2. - 56-59 с.
 18. Нгуэт Н.Т.М. Изизучение окислительного аммолиза коры сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) // Автореферат. - 2004. - 161 с.
 19. Meier D., Ante R., Faix O. Catalytic hydrolysis of lignin: Influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products // Bioresource Technology. - 1992. - Vol. 40.(2) - 171-177 p.
 20. Schröder H. Bodenkunde in Stichworten. Verlag Ferdinand Hirt. Unterägeri, 1984. - 160 p.
 21. Casebier R.L., Sears K.D. Aminated sulfite derivatives of coniferous barks. US Pat. 3966708, 1976.
 22. Meier D., Zuniga-Partida V., Ramirez-Cano F., Hahn N.C, Faix O. Conversion of technical lignins into slow-release nitrogenous fertilizers by ammoxidation in liquid phase // Bioresource technology. - 1994. - Vol. 49.(2) - 121-128 p.
 23. Capanema E.A., Balakshin M.Yu, Chen C.L., Gratzl J.S., Kirkman A.G. Oxidative Ammonolysis of Technical lignins. 2. Effect of Oxygen Pressure // Holzforshung. – 2001. - 55. - 405-412 p.
 24. Efanov M.V., Averin R.Yu. Peroxide-ammonia delignification of pine wood // Chemistry of Natural Compounds. - 2004. - Vol. 40.(2) - 172-175 p.
 25. Jiang Qi-Pei, Zhang Xiao-Yong, Mo Hai-Tao, Li Zuo-Hu. Ammoxidation of Straw-Pulp alkaline lignin by Hydrogen Peroxide // Environmental Progress. - 2006. - Vol. 25.(3) - 251-256 p.
 26. Verovkins A., Neiberte B., Šāble I., Zaķis Ģ., Shulga G. Latvijas raksturīgāko koku sugu mizas ķīmiskais komponentsastāvs // Latvijas Ķīmijas Žurnāls. - 2008. - 2. - 195-201. lpp.
 27. Fengel D., Weneger G. Wood – Chemistry, Utrastructure, Reactions. - Germany: Verlag Kessel, 2003. - 613 p.
 28. Rowell R.M. Handbook. Wood chemistry and wood composites. - Routledge: USA. Taylor & Francis, 2005. - 473 p.
 29. Уайз Л.Э., Джан Э.С. Химия древесины Т.2, пер. с англ. под ред. Богомолова Б.Д. – Москва – Ленинград: Гослесбумиздат, 1960. – 356 с.
 30. Hon D.N.-S., Shiraishi N. Wood and cellulosic chemistry – 2nd ed., rev. and expanded. - New York and Basel: Marcel Dekker, Inc., 2001. - 914 p.
 31. Zakis G.F. Functional analysis of lignins and their derivatives. – Atlanta, GA: TAPPI Press. 1994. - 94 p.
 32. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я. Аминопроизводные лигнинов 3. Реакция лигнинов с диэтилэпоксипропиламином // Латвийский Химический Журнал.- 2000. - 4. - 89-96. с.
 33. Закис Г., Нейберте Б., Веровкин А. О методике аминирования лигнина диэтил-эпоксипропиламином (ДЭЭПА) // Латвийский Химический Журнал. - 2006.- 4. - 395-396 с.

34. Capanema E.A., Balakshin M.Yu, Chen C.L., Gratzl J.S., Kirkman A.G. Oxidative Ammonolysis of Technical lignins. 2. Effect of Oxygen Pressure // *Holzforshung*. – 2001. - 55. - 405-412 p
35. Браунинг Б.Л. Химия древесины. – Москва: Лесная промышленность, 1967. – 415 с.
36. Shin E.W., Karthikeyan K.G., Tshabalala M.A. Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood // *Bioresource Technology*. - 2007. - 98. - 588-594 p.
37. Химия и использование лигнина. Коллектив авторов. - Рига: Зинатне. Акад. Наук ЛатвССР Ордена трудового красного знамени Институт Химии древесины. 1974. - 480 с.
38. Safdari V., Khodadadi H., Hosseinihashemi S.K., Ganjian E. The effects of poplar bark and wood content on the mechanical properties of wood-polypropylene composites // *Bioresources*. - 2011. - Vol. 6.(4) - 5180-5192 p.
39. Kord B. Effect of bark flour content on mechanical properties of wood plastic composites. // *World Applied Sciences Journal*. - 2011. - Vol. 14.(3) - 398-401 p.
40. Pedieu R., Riedl B., Pichette A. Properties of birch outer bark panels reinforced with wood strands in the surface layers // *Bioresources*. - 2008. - Vol. 4.(2) - 771-788 p.