

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Orgaanilise keemia õppetool

Anete Aunbaum

**Tsükliliste karbonaat- ja amiinligniinprepolümeeride süntees poliüuretaanide
valmistamiseks**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteadus

Juhendajad: Kaspar Uuselu, MSc

Siim Salmar, PhD

Tartu 2022

INFOLEHT

Tsükliliste karbonaat- ja amiinligniinprepolümeeride süntees poliüuretaanide valmistamiseks

Polüuretaan (PU) materjalidele on maailmas kasvav nõudlus. PU-sid valmistatakse taastumatutest fossiilsetest allikatest saadud diisotsüanaatidest ja polüoolidest. Fossiilsete kemikaalide kasutamine ei ole aga keskkonnasäästlik, mistõttu otsitakse loodussõbralikemaid ja jätkusuutlike alternatiive. Üks võimalus on kasutada lignotsellulooset biomassi kui maailma suurimat taastuvressurssi, mis koosneb tselluloosist, hemitselluloosist ja ligniinist. Näiteks biorafineerimisel saadav ligniin on aromaadne biopolümeer, mida võib kasutada polüoolina PU-de sünteesis. Käesolevas töös funktsionaliseeritakse esmakordselt edukalt tööstuslikku biorafineerimisel saadud kase hüdrolüüsi ligniin amiiniks ja tsüklokarbonaadiks, mida saab kasutada PU-de valmistamiseks. Lisaks sünteesiti erinevate omadustega PU-materjale.

Märksõnad: ligniin, poliüuretaan, polüamiin, tsükliline karbonaat

CERCS: P370 Makromolekulaarkeemia, P390 Orgaaniline keemia

Synthesis of cyclic carbonate and amine lignin prepolymers for the preparation of polyurethanes

There is a growing worldwide demand for polyurethane (PU) materials. PU precursors diisocyanates and polyols are generally fossil-derived chemicals from nonrenewable resources thus it is important for the environment to replace them with renewable bio-based feedstock. One option is to use lignocellulosic biomass as the world's largest renewable resource, consisting of cellulose, hemicellulose and lignin. Lignin extracted from lignocellulosic biomass has attracted a lot of interest in PU chemistry due to its macromolecular structure with aromatic rings and functional hydroxyl groups. For this reason, lignin can be used as polyol in reactions with diisocyanates to synthesize PUs. This thesis aims to functionalize hydrolysis lignin and synthesize lignin-based polyamine and polycyclic carbonate materials, which could be used as PU precursors. Different PU materials were synthesized.

Keywords: lignin, polyurethane, polyamine, cyclic carbonate

CERCS: P370 Macromolecular chemistry, P390 Organic chemistry

SISUKORD

INFOLEHT	2
KASUTATUD LÜHENDID	5
1. SISSEJUHATUS	6
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
2.1. Polüuretaanid – mitmekülgse kasutusala polümeerid	7
2.2. Ligniin kui looduslik alternatiiv fossiilse päritoluga kemikaalidele	8
2.2.1. Ligniini struktuur ja keemiline koostis	8
2.2.2. Tehnilised ligniinid	10
2.2.3. Ligniin kui makromonomeer PU-de sünteesis	11
2.3. PU süntees tsüklilisest karbonaadist ja polüamiinist	12
2.4. Tsüklilised karbonaadid looduslikest lähteainetest	13
2.5. Polüamiinid looduslikest lähteainetest	15
3. EKSPERIMENTAALNE OSA	18
3.1. Materjalid	18
3.1.1. Aparatuur ja töövahendid	18
3.1.2. Materjalide ettevalmistamine	19
3.2. Sünteesimeetodid	20
3.2.1. HSL-i hüdroksüülrühmade määramine HDI-ga	20
3.2.2. HSL-i funktsionaliseerimine polüamiiniks	21
3.2.3. HSL-i funktsionaliseerimine tsükliliseks karbonaadiks	21
3.2.4. Ligniin-polüamiin testkatsed HDI/HD-110 prepolümeeriga	22
3.2.5. Ligniin-polüamiin PU-materjalid HDI/HD-110 prepolümeeriga erinevatel moolekvivalentidel	23
3.2.6. THF-ga fraktsioneeritud HSL-st PU süntees	23
3.3. Analüüsimeetodid	24
3.3.1. HSL-i hüdroksüülrühmade määramine kvantitatiivsel ³¹ P TMR meetodil	24
3.3.2. Isotsüanaatrühmade määramine dibutüülamiini tagasi tiitrimisel	24

3.3.3.	Infrapunaspektroskoopia (FT-IP) analüüs	25
4.	TULEMUSED JA ARUTELU	26
4.1.	HSL-i saamine ja hüdroksüülrühmade määramine	26
4.2.	HSL-i funktsionaalsuse määramine HDI-ga	27
4.3.	HSL funktsionaliseerimine polüamiiniks	29
4.4.	HSL funktsionaliseerimine tsükliliseks karbonaadiks	30
4.5.	Ligniin-PU-materjalide süntees	32
4.5.1.	Ligniin-polüamiin testkatsed HDI/HD-110 prepolümeeriga	32
4.5.2.	Ligniin-polüamiin PU-materjalid HDI/HD-110 prepolümeeriga erinevatel moolekvivalentidel	33
4.5.3.	Fraksioneeritud HSL-st PU-materjalide süntees	33
4.5.4.	HSL-st PU-materjalide süntees	34
5.	KOKKUVÕTE	35
6.	SUMMARY	36
7.	KASUTATUD KIRJANDUS	37
8.	LISAD	40
9.	LIHTLITSENTS	46

KASUTATUD LÜHENDID

DBA - dibutüülamiin

DBTDL - dibutüültina-dilauraat

EA - etüülatsetaat

ECH – epiklorohüdrin (i. k *epichlorohydrin*)

FT-IP – Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopia

HDI – heksametüleendiisotsüanaat

HL – hüdrolüüsi ligniin

HSL – happesadestatud ligniin

KL – Kraft ligniin

MDI – 4,4-metüleendifenüüldiisotsüanaat

NIPU – isotsüanaadivaba polüuretaan (i. k *non-isocyanate polyurethane*)

OL – organosolv ligniin

PU – polüuretaan

TBAB – tetrabutüülamooniumbromiid

TEA – trietüülamiin

THF – tetrahüdrofuraan

TMPD - 2-kloro-4,4,5,5-tetrametüül-1,3,2-dioksafosfolaan

TMR – tuumamagnetresonants spektroskoopia

UV-Vis – ultravioletne-nähtav spektroskoopia

1. SISSEJUHATUS

Poliüretaanid (PU) on mitmekülgne polümeeride rühm, mis katab 6% kogu maailma polümeeride turust, mis on kasvav. Tööstuslikult toodetakse PU-e peamiselt naftapõhistest isotsüanaatidest ja polüoolidest. Kliimapoliitilistest ja kasvavatest keskkonnanõuetest tulenevalt on maailmas suurenenud nõudlus fossiilsetest allikatest pärit kemikaalide asendamiseks jätkusuutlikumatest ressurssidest pärinevate vastu.

Lignotselluloosne biomass, mis koosneb tselluloosist, hemitselluloosist ja ligniinist, on paljulubav lähteaine biomaterjalide ja kemikaalide tootmiseks. See on laialdaselt kättesaadav ning süsinikuneutraalne bioressurss, mis aastaringselt uueneb kogu maailmas märkimisväärsetes kogustes. Ligniin on teine kõige suurem biomassi taastuvressurss taimedes tselluloosi kõrval ja seda peetakse tulevikus peamiseks aromaatsete kemikaalide allikaks. Ligniini on peetud potentsiaalseks fossiilsete polüoolide asendajaks PU-de valmistamisel. Erinevaid tehnilisi ligniine on täiteainena edukalt kasutatud polüoolide osalisel asendamisel PU-vahtude valmistamisel isotsüanaatidega.

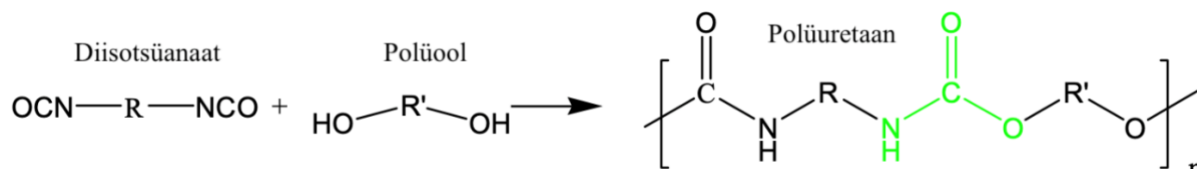
Bio-PU-de valmistamiseks on leitud mitmeid sünteesiradu. Üks alternatiivne viis on PU-de valmistamine läbi tsüklilise karbonaadi ja amiini vahelise reaktsiooni.

Käesoleva töö eesmärgiks on hinnata tööstuslikku biorafineerimisel saadud kase hüdrolüüsi ligniini (HL) kasutamise võimalusi PU-materjalideks väärimisel, funktsionaliseerides HL-i tsüklokarbonaadiks epiklorohüdroksiini ja CO₂ abil ja polüamiiniks heksametüleendiisotsüanaadi ja H₂O-ga. Funktsionaliseeritud HL-st valmistatakse test PU-materjale.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

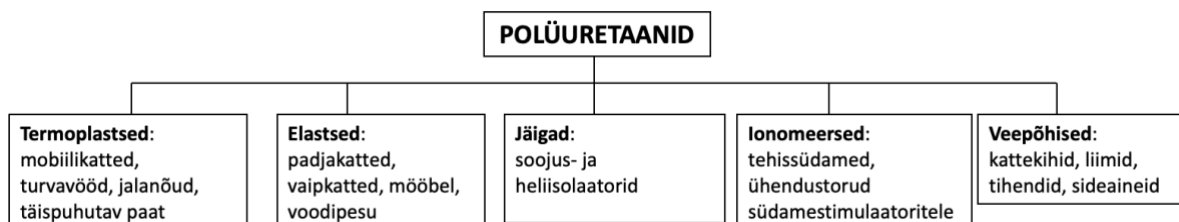
2.1. Poliüuretaanid – mitmekülgse kasutusala polümeerid

PU-de tunnuseks on uretaanrühm (-NH-(C=O)-O-), mis on tekkinud polüooli hüdroksüülrühmade (-OH) ja isotsüanaadi (-NCO) vahelisel reaktsioonil (**Joonis 1**). PU-materjalidele on omapärased erinevad keemilised ja füüsikalised omadused: vastupidavus, tõmbetugevus, elastsus ja kulumiskindlus.



Joonis 1. Keemiline reaktsioon, kus diisotsüanaat moodustab polüooliga PU [1].

PU-dest on võimalik valmistada erinevaid tooteid ja kasutada paljudes valdkondades. PU-dest tehakse isolatsioonivahte, pinnakatteid, värve, liime, kiudusid jne. Neid kasutatakse laialdaselt nt biomeditsiini toodetes, ehituses, auto- ja tekstiilitööstuses [2]. Olenevalt PU sünteesimisviisist ja kasutamise eesmärgist, liigitatakse PU-d erinevatesse gruppidesse: termoplastsed, elastsed, jäigad, ionomeersed ja veepõhised (**Joonis 2**) [3].



Joonis 2. PU-de erinevad liigid ja nende kasutusala [3].

PU-de sünteesimiseks peab üks monomeer sisaldama vähemalt kahte isotsüanaatrühma ning teine monomeer vähemalt kahte hüdroksüülrühma. Diisotsüanaadid võivad olla nii aromaatsed kui ka alifaatsed ning üldjuhul on aromaatsedel diisotsüanaatidel parem reaktsioonivõime kui alifaatsetel [2]. Aromaatses diisotsüanaatides toimub parem negatiivse laengu delokatsioon kui alifaatsetes, mille tõttu aromaatses diisotsüanaadis oleval süsinikul on suurem elektrofiilsus ja reaktsioonivõime [1]. Kõige enam kasutatavam aromaatne diisotsüanaat PU-de sünteesis on 4,4-metüleendifenüüldiisotsüanaat (MDI), kuid suuremat elastsust ja UV-kindlust nõudvates materjalides kasutatakse alifaatset heksametüleendiisotsüanaati (HDI) [2]. Lisaks saab HDI-d sünteesida taastuvast materjalist, nt tärklisest [4].

PU-de omadused sõltuvad polüooli ja isotsüanaadi tüüpidest. Pehmeid elastseid polümeere saab toota painduvatest ja pikkadest polüooli ahelatest. Jäiku ning sitkeid polümeere saadakse lühemate polüooli ahelate ristseostamisel [3]. Polüooli hulk polümeeris määrab, mis tüüpi produkte saadakse - painduvaid hermeetikuid 90%, elastomeerseid vahte 70% ja jäiksid isolatsioonvahte 30% polüooli massimahu juures. Polüoolid tagavad PU-s pehmuse ja paindlikkuse, isotsüanaadid aga kõvaduse ja jäikuse [5].

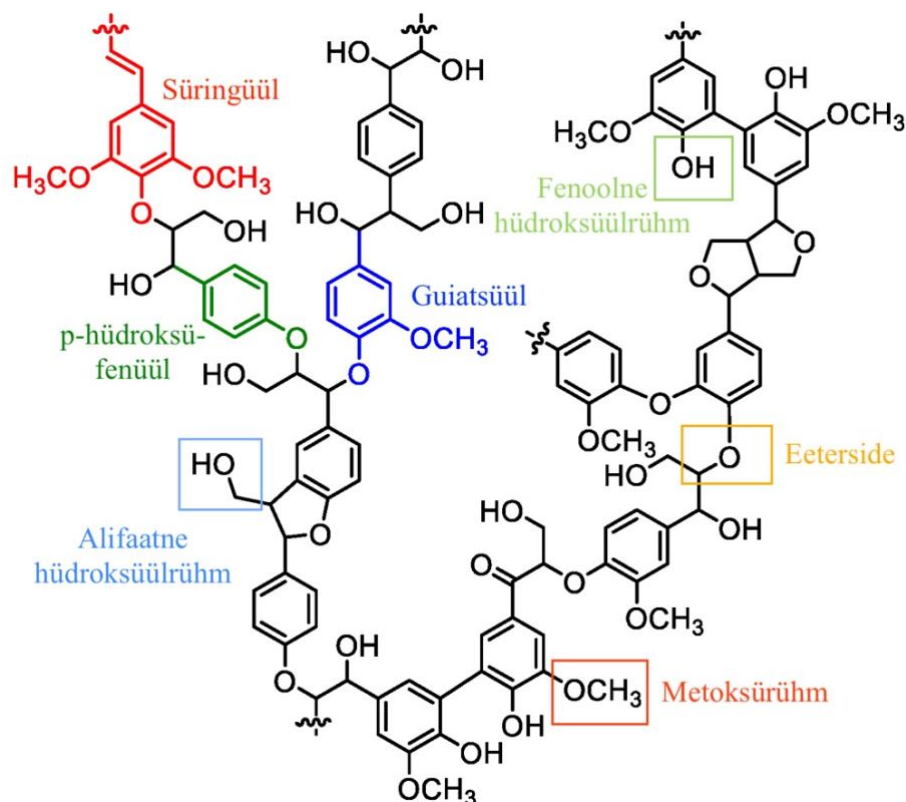
Tööstuslikult kasutatakse PU-de tootmisel prepolümeere [6]. PU prepolümeer sünteesitakse, kui kõik polüooli hüdroksüülrühmad on reageerinud isotsüanaatrühmadega ning PU-le jääb isotsüanaadi funktsionaalsus. Prepolümeere eelistatakse isotsüanaatidele, kuna need on säilituskindlamad, reaktsioonivõimelisemad ja tööstuslikult paremini kasutatavad [5].

Tööstuslikult PU-de sünteesiks kasutatavad polüoolid ja isotsüanaadid on fossiilsetest allikatest pärit kemikaalid. Isotsüanaadi tööstuslikul sünteesil kasutatakse mürgist fosgeeni gaasi. Lisaks on isotsüanaatide hoiustamine ning käitlemine üldiselt keeruline, kuna need on tundlikud õhuniiskusele. 90% diisotsüanaatidest valmistatakse toluleenist ja aniliinist [5]. Fossiilsete ressursside piiratuse ja ohutuse tõttu otsitakse nii polüoolide kui ka isotsüanaatide asemele taastuvaid ja keskkonnasõbralikke materjale, et sünteesida PU-e [7]. Taastuva biotoormena on võimalik PU-de sünteesis kasutada lignotselluloosest biomassist saadavaid komponente. Ühe lahendusena on pakutud polüooli asendada ligniiniga, kuna see sisaldab aktiivseid aromaateid ja alifaatseid hüdroksüülrühmasid, mis on võimelised isotsüanaatrühmadega reageerides moodustama uretaansidemeid [2].

2.2. Ligniin kui looduslik alternatiiv fossiilse päritoluga kemikaalidele

2.2.1. Ligniini struktuur ja keemiline koostis

Tselluloos, hemitselluloos ja ligniin moodustavad taimes peamise biomassi osa: 40-45% tselluloosi, 25-35% hemitselluloosi ning 15-30% ligniini [8]. Selline kooslus annab taime rakuseintele suure mehaanilise tugevuse ja jäikuse ning aitab taime kaitsta mikroobide rünnakute eest. Ligniin on varieeruva struktuuri ja molekulmassiga aromaadne biopolümeer (**Joonis 3**), mida leidub lehtpuudes, okaspuudes ning ka rohttaimedes [8]. Lehtpuud sisaldavad 18-25% ligniini ja okaspuud 25-35% ligniini. Olenevalt taime- ja puuliigist ning kasvukeskkonnast varieerub ka ligniini struktuur [9].



Joonis 3. Üks võimalik ligniini mudelstruktuur, kus on näha ligniini kolme alaühikut: p-hüdroksüfenüül (tumeroheline), guaiatsüül (sinine) ja süringüül (punane). Struktuuris on ligniinile omased alifaatsed hüdroksüülrühmad (sinine kast), fenoolsed hüdroksüülrühmad (heleroheline kast), metoksürühmad (punane kast) ja eetersidemed (kollane kast) [10].

Peamiselt koosneb ligniin kolmest fenüülpropani monomeerist: p-kumarüülalkohol, koniferüülalkohol ja sinapüülalkohol. Neile vastavad alaühikud on p-hüdroksüfenüül, guaiatsüül ja süringüül (**Joonis 4**), mis erinevad üksteisest metoksürühmade arvu poolest [11]. Olenevalt taimeliigist varieerub ligniinis nende monomeeride hulk. Näiteks okaspuust pärit ligniin koosneb 90-95% koniferüülalkoholist, kuid lehtpuus olevas ligniinis on 25-50% koniferüül- ja 50-75% sinapüülalkoholi. Neid monomeere ühendavad C-C ja C-O sidemed. Üldiselt on ligniinis ülekaalus eetersidemeid, mis moodustavad 56% või rohkem võrreldes kogusidemete osaga polümeeris [9].

Tööstuslikul tselluloosi- ja paberitootmisel jääb kõrvalproduktiks KL [13]. Kraft protsessi käigus töödeldakse puitu NaOH ja NaHS-ga 150-170 °C juures. Peale mitmetunnist töötlemist ligniini struktuuris olevad eetersidemed lõhustatakse ning tekivad väikesed ligniini fragmendid, mis on leelises lahustuvad. Umbes 90% puidus olevast ligniinist muutub lahustuvaks ning seda segu nimetatakse mustaks leeliseks. KL-i on võimalik eraldada mustast leelisest happega viies segu pH alla 5. Happe kasutamise eeliseks on see, et segus olevad Na⁺ ja S²⁻ ioonid saab taastoota ja Kraft protsessis uuesti kasutada. KL on hüdrofoobne ja mittereaktiivne keemiline aine [9].

Ligniini, mis on saadud sulfitprotsessi käigus, nimetatakse lignosulfonaadiks. Sulfitprotsessis töödeldakse biomassi vääveldioksiidi vesilahusega ja kaltsiumi, magneesiumi, ammoniumi või naatriumi alusega [13]. Lignosulfonaadid sisaldavad rohkem väävlit kui KL ning sulfoneeritud rühma olemasolu tõttu on lignosulfonaadid anioonselt laetud ja vees lahustuvad. Lignosulfonaatide molekulmass on kas sarnane või suurem KL-st [14].

Ligniini on võimalik lahustada biomassist orgaanilise solvendiga ning vedelast fraktsioonist eraldatud ligniini nimetatakse OL-ks [9]. Kõige rohkem kasutatakse solventidena äädikhapet, sipelghapet, etanooli ja orgaanilisi peroksiide [15]. Võrreldes teiste ligniini eraldamise meetoditega on organosolv protsessiga võimalik biomassist toota väga kõrge puhtusega ligniini ning selle käigus säilib enamus tselluloosist, mida on võimalik kasutada näiteks bioetanooli tootmiseks [9].

Üks võimalik viis lignotselluloosi kasutamiseks on etanooli tootmine. Lignotselluloosis sisalduva tselluloosi saab tsellulaaside abil glükoosiks fermenteerida ja sealt edasi kääritada bioetanooliks. Tselluloosi ja hemitselluloosi hüdrolüüsi tulemusel jääb järele hüdrolüüsi ligniin (HL). HL sisaldab kuni 75% ligniini, polüsahhariide, tselluloosi, oligosahhariide ja lämmastikku. HL võrreldes KL-ga ei sisalda väävlit ja HL-i struktuur pole väga muutnud võrreldes loodusliku ligniini struktuuriga. HL on ka reaktiivsem võrreldes KL-ga, kuna see sisaldab rohkem hüdroksüülrühmasid. Tänu sellele on võimalik HL kasutada PU-de sünteesis polüoolina, kuigi see pole kõrge puhtusega ja on halvasti lahustuv.[9]

2.2.3. Ligniini kui makromonomeer PU-de sünteesis

Peamiseks tehniliste ligniinide väärindamise viisiks on depolümeerisatsioon, kuid sellise protsessi saadusteks on liiga kompleksed segud tööstuslikeks rakendusteks [16]. Seetõttu on pööratud tähelepanu makromonomeerse ligniini kasutamiseks PU-de sünteesis, milleks rakendatakse peamiselt kolme strateegiat:

- 1) Töötlemata ligniini otsene sidumine diisotsüanaatidega, et valmistada polüuretaanseid polümeere ilma või koos teiste polüoolidega [17]. Töötlemata ligniini on atraktiivsem kasutada, kuna see ei nõua eeltöötlust, mis vajaks rohkem erinevaid ressursse [16].
- 2) Solvendiga ligniini fraktsioneerimine. Üldiselt on ligniinil keeruline ja heterogeenne struktuur, mille molekulmass on laialt varieeruv. Selle tõttu võivad ligniini reageerivad osad olla steeriliselt takistatud ning see halvendab ligniini otsest kasutamist sünteesis [18]. Solventfraktsioneerimine on efektiivne eeltöötlus, mille käigus eraldatakse homogeensemata ligniini osad, mis on väiksema molekulmassiga, vähem steeriliselt takistatud ja seega parema reaktiivsusega [19].
- 3) Keemiliselt töödeldud ligniini kasutamine. Ligniini halva lahustuvuse tõttu saab seda polümeeride valmistamisel kasutada ainult väikeste koguste haaval. Keemilise töötlemisega on võimalik ligniini lahustuvust ja reaktsioonivõimet parandada [11]. Erinevate funktsionaalrühmade abil saab ligniini modifitseerida, et sellele rohkem kasutamisevõimalusi leida [13].

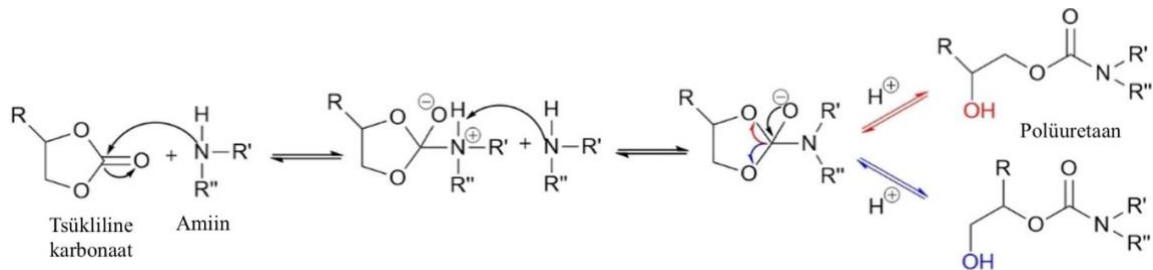
2.3. PU süntees tsüklilisest karbonaadist ja polüamiinist

Fossiilse päritoluga kemikaalidest tulenevate keskkonnaprobleemide tõttu on hakatud otsima keskkonnasõbralikumaid viise PU-de sünteesimiseks. Taastuvate ja ohutute materjalide rakendamise soov PU-de sünteesis on viinud isotsüanaadivabade polüuretaanide (NIPU) väljatöötamiseni.[20]

NIPU-de sünteesimiseks on neli põhilist viisi: polükondensatsioon, ümberpaiknemine, tsükliavamispolümerisatsioon ja polüliitumine. Esiteks, polükondensatsioonil kasutatakse lähteainetena nt polükarbamaati ja polüooli. Nende lähteainete süntees on aga seotud fosgeeni või selle derivaatidega, mis ei ole loodussõbralikud. Reaktsioon viiakse läbi kõrgetel temperatuuridel (150-220 °C) koos katalüsaatoriga ning selle käigus eralduvad ka kõrvalsaadused: vesinikkloriidhape või alkohol [21]. Teiseks, ümberpaiknemise korral kasutatakse samuti kahjulikke aineid: atsüülasiide, karboksamiide ja hüdroksaamiide [20]. Kolmandaks viisiks on alifaatsete tsükliliste karbamaatide või toksiliste asiridiinide tsükliavamispolümerisatsioon. Tsükliliste alifaatsete karbamaatide sünteesiks kasutatakse mürgist fosgeeni gaasi [22].

Neljandaks, tsüklilise karbonaadi ja polüamiini vahelisel polüliitumisel tekib polühüdroksüuretaan (**Joonis 5**) [20]. Polüliitumisel ei ole vajalik niiskusest hoidumine, kuna PU sünteesimiseks ei kasutata õhuniiskuse suhtes tundlikku diisotsüanaati, mis tähendab, et

reaktsioone saab läbi viia aluselises vesikeskkonnas [23]. Tsükliliste karbonaatide karbonüülrühma elektrofiilsus on halvem kui isotsüanaatidel, millest tuleneb vajadus kasutada PU sünteesiks tugevamaid nukleofiile, nt amiine [24]. Nii tsüklilist karbonaati kui ka polüamiini on võimalik sünteesida erinevatest biomaterjalidest, nende hulgas ka ligniinist [20].



Joonis 5. PU sünteesimine tsüklilisest karbonaadist ja amiinist [20].

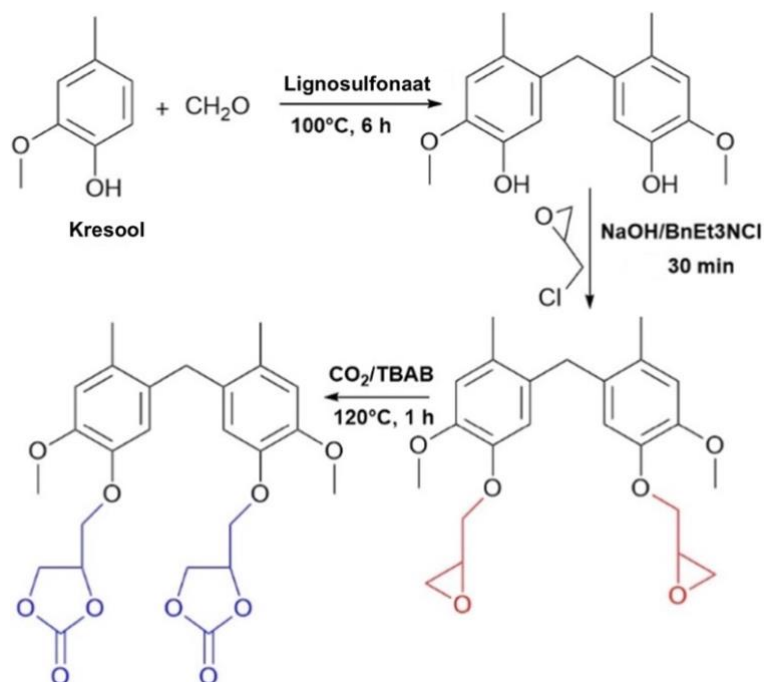
2.4. Tsüklilised karbonaadid looduslikest lähteainetest

Tsüklilisi karbonaate toodetakse kolmel viisil: 1) dioolide ümberesterdamisel alküleenkarbonaatidega, 2) epoksü eelühendite karboksüleerimisel CO₂-ga koos katalüsaatoriga, 3) dioolide reageerimisel CO₂-ga katalüsaatori juuresolekul. Meetodid, kus seotakse kasvuhoonegaasi CO₂, suurendavad sünteesi kliimasäästlikust. Samuti aitab katalüsaatorite kasutamine tõsta tsüklilise karbonaadi elektrofiilsust. Metallivabad katalüsaatorid nt tetrabutüülamooniumbromiid (TBAB) on efektiivsemad kui metallorgaanilised katalüsaatorid. Erinevaid biotoormeid, nt taimeõlised, ligniini derivaate, polüoole, terpeene ja kardanooli saab funktsionaliseerida tsüklilisteks karbonaatideks.[20]

Tsüklilisi karbonaate saab sünteesida erinevatest taimeõlidest: sojaõli, linaseemne, päevalille ja palmi. Taimeõlid (triglütseriidid) on biolagunevad, loodussõbralikud, odavad, estri funktsionaalsusega, küllastumata ja mitte-mürgised [20]. Näiteks on võimalik sünteesida karboniseeritud sojaõli, kui viia läbi reaktsioon sojaõli epoksüdeeritud ekvivalentidega CO₂-ga atmosfäärirõhul ja kõrgendatud temperatuuril TBAB-i juuresolekul. Karboniseeritud sojaõli reageerib erinevate amiinidega 60 °C juures ja tänu sellele saab toota PU-e [25].

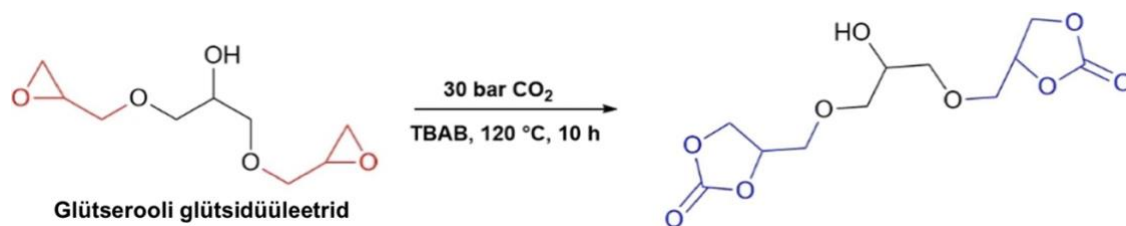
Ligniini põhinevad bisfenoolid on olulised loodussõbralikud alternatiivid tsükliliste karbonaatide sünteesimisel, kuna ligniini põhinevatel bisfenoolide saamisel ei kasutata fossiilset toorainet [20]. Näiteks on võimalik kreosoolil põhinevat bisfenooli glütsidüülida epiklorohüdrini (ECH) ja NaOH-ga, millele järgneb tsükloliitumisreaktsioon CO₂, TBAB-i ja bensüültriethylamooniumkloriidiga, mille tulemusel sünteesitakse tsükliline karbonaat

(Joonis 6). Samuti on võimalik kasutada ka vanilliini, tanniinhapet ja ferulhapet PU eelühendi sünteesimiseks [24].



Joonis 6. Tsüklilise karbonaadi sünteesimine kreosoolist [20].

Polüoole, nt pentaerütrioli või trimetüloolpropaani, saab toota ensümaatilisel, kui tärglis muundada kõige pealt mono-, di- või oligosahhariidiks, ja siis saadud produkti hüdrogenida [20]. Karboniseeritud glütsidüüleetrite sünteesimiseks saab kasutada taastuvaid polüoole, nt glütserooli, pentaerütrioli ja trimetüloolpropaani, lisades nende oksiraantsüklitesse katalüütiliselt CO_2 ja TBAB-i (120°C , 10 tundi) (Joonis 7). Valminud produkt töödeldakse heksametüleendiamiini ja sidrunhappe aminoamiididega ning sünteesitakse PU [26].



Joonis 7. Tsüklilise karbonaadi süntees glütserooli glütsidüüleetritest [20].

Terpeni derivaadid on küllastumata ja estrivabad ühendid, mis on laialdaselt kättesaadavad [20]. Tsüklilist limoneendikarbonaati saab kasutada PU sünteesimiseks. Selleks kasutatakse katalüsaatorina TBAB-i, kõrgendatud rõhku (30 bar) ja 140°C temperatuuri, mis

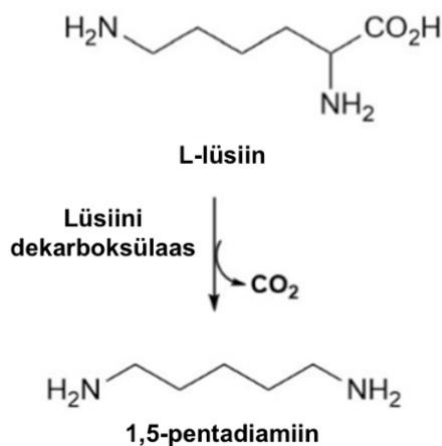
võimaldab CO₂ siduda limoneendioksiidi. Edasi ristseostatakse tsükliline limoneendikarbonaat diamiiniga ja sünteesitakse PU [27].

India pähkli koorevedelik on kõrvalprodukt India pähkli kooretööstuses. Kardanoolil, mis on peamine komponent India pähkli koorevedelikus, on pikad küllastumata alifaatsed ahelad ja fenoolne struktuur [20]. Tsüklilise karbonaadi saab sünteesida epoksüdeeritud kardanoolile CO₂ lisamisega, 120 °C ja kõrgendatud rõhu juures, kasutades katalüsaatorina TBAB-i. Saadud tsüklilisele karbonaadile diamiini lisamisel trietüülamiini (TEA) juuresolekul sünteesitakse PU [28].

2.5. Polüamiinid looduslikest lähteainetest

Biomaterjalide funktsionaliseerimist polüamiinideks on vähem uuritud polümeeride valmistamise seisukohast. Selle tõttu on suur osa NIPU materjalidest ainult osaliselt taastuvatest allikatest, kuna kasutatakse taastumatutest ressursidest saadavaid polüamiine. Polüamiine nagu ka tsüklilisi karbonaate on võimalik sünteesida erinevatest biomaterjalidest: aminohapetest, taimeõlidest, suhkru derivaatidest, ligniini derivaatidest ja kardanoolist [20].

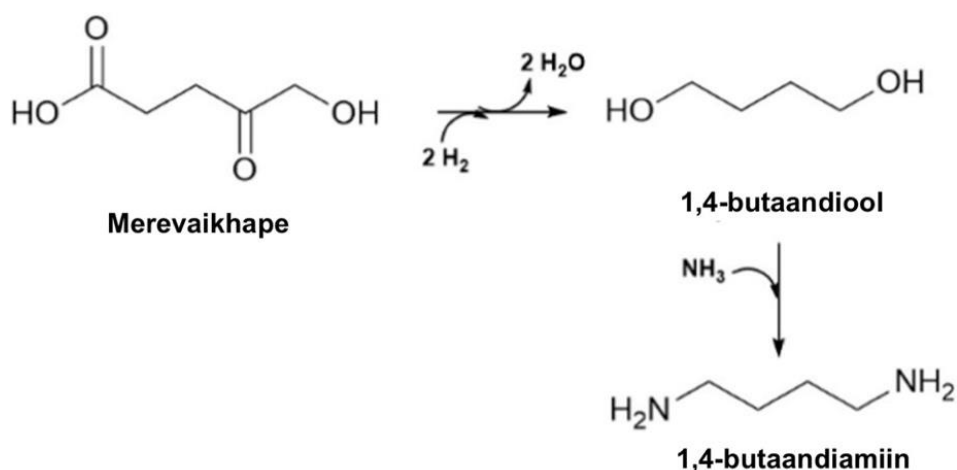
Aminohapped on taastuvad materjalid ning kuna nende struktuur sisaldab lämmastiku aatomit, siis on võimalik aminohapetest valmistada eelühendeid polüamiinide sünteesiks. Olenevalt molekuli struktuurist võivad aminohapete dekarboksüleerimise järel tekkida kas mono- või bifunktsionaliseeritud amiinid (**Joonis 8**). Lüsiin on kõige rohkem uuritud aminohape polümeeride sünteesis. Tööstuslikult toodetakse lüsiini suhkrute või muude süsinikühendite fermenteerimisega. Lüsiin sobib polümeeride sünteesimiseks, kuna sellel on kaks amiini ja üks happe funktsionaalrühm, mille dekarboksüleerimisel saadakse 1,5-pentadiamiin [20].



Joonis 8. 1,5-pentaandiamiini sünteesimine L-lüsiinist lüsiindekarboksülaasi abil [20].

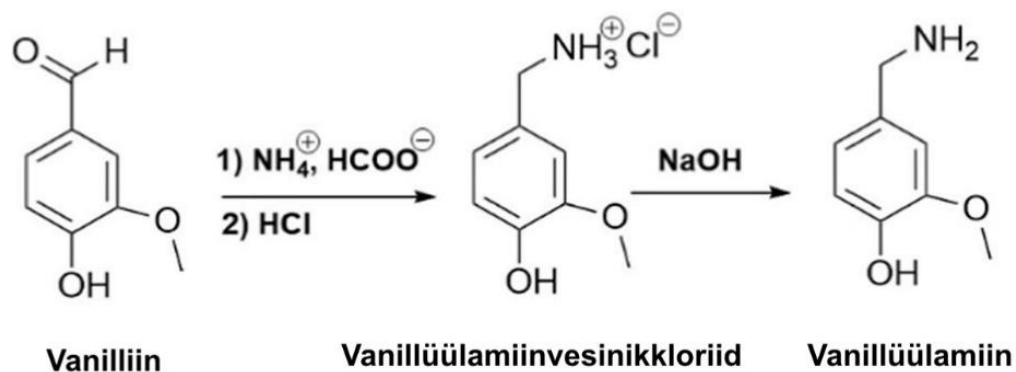
Lipiidipõhiseid molekule on võimalik muundada di- või polüamiinideks. Üks meetod on epoksüdeeritud triglütseriidide muutmise asiidi derivaatideks ioonse vedeliku kui katalüsaatori juuresolekul [29]. Teises meetodis sünteesitakse sekundaarseid amiine epoksüdeeritud triglütseriididest. Esimeses etapis toimub oksiraantsüklite ja dioolide vaheline reaktsioon ning saadud produkt broomitakse trifenüülfosfiini abil. Edasi toimub teist järku nukleofiilne broomirühmade asendamine naatriumasiidiga, millele järgneb katalüütiline vesinikuga redutseerimine polüamiiniks [30].

Merevaikhape on nelja süsinikuga dikarboksüülhape, mida toodetakse süsivesikute, nt glükoosi fermentatsioonil. Merevaikhapet kasutatakse 1,4-butaandiooli või 1,4-butaandiamiini sünteesimiseks ning mõlemad reagente on võimalik kasutada PU-de sünteesimiseks (**Joonis 9**) [31]. Polüamiine on võimalik sünteesida läbi katalüütilise amineerimise biopõhistest alkoholidest. Näiteks tselluloosist saab katalüütiliselt etüleenglükooli, mida saab eelühendina kasutada aminatsiooni reaktsiooniks [32].



Joonis 9. Merevaikhapest 1,4-butaandiooli või 1,4-butaandiamiini sünteesimine [20].

Aromaatse struktuuriga ligniini derivaatidest on võimalik sünteesida polüamiine. Viise, kuidas ligniinist otse amiine sünteesida on vähe, kuna ligniini depolümeerimine sisaldab erinevaid oksüdeerimise ja redutseerimise protsesse. Sellegipoolest saab kasutada ligniini depolümeerimisel ekstraheeritud oligo- või monomeere, nt vanilliini. Vanilliin võib osaleda redutseerivas amiinimisreaktsioonis, mille järel tekib aroomne amiin - vanillüülamiin. Vanilliinile lisatakse ammoniumformimaat ja HCl, et tekiks vanillüülamiinvesinikkloriid, mis seejärel hüdrolyüsatakse NaOH-ga ning saadakse vanillüülamiin (**Joonis 10**).[33]



Joonis 10. Vanilliinist vanillüülamiini sünteesimine [20].

Üks meetod kardanoolist aromaatses amiini sünteesimiseks on reaktsioon, kus kasutatakse formaldehüüdi ja dietüleentriamiini ning tekib fenalkamiin. Selle meetodi puudus on aga mürgise formaldehüüdi kasutamine. Selle puuduse ületamiseks on leitud alternatiivne viis, kus toimub fenooli allüülimine ja tiol-eeeni reaktsioon tsüsteamiinvesinikkloriidiga, misjärel tekib kardanoolist pärit diamiin.[34]

Käesoleva töö eesmärgid on järgmised:

- 1) PU-de süntees happesadestatud ligniini (HSL) funktsionaliseerimisel HDI-ga
- 2) ligniin-polüamiinide sünteesimine funktsionaliseeritud HSL-st
- 3) ligniin-tsükliliste karbonaatide sünteesimine HSL-st
- 4) hinnata HSL-i ja fraktsioneeritud HSL-i kasutamise võimalusi polüuretaanmaterjalide valmistamisel

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1. Materjalid

Tabel 1. Töös kasutatud reagentide päritolu, molaarmass, keemistäpp ja tihedus.

Reagent	Päritolu	Molaarmass (g/mol)	Keemistäpp (°C)	Tihedus (g/ml) 20 °C juures
2-kloro-4,4,5,5-tetrametüül-1,3,2-dioksafosfolaan	Sigma-Aldrich	182,6	82	1,15
DBA	Sigma-Aldrich	129,2	159	0,76
DBTDL	Huntsman	631,6	205	1,07
Deuteeritud kloroform	Sigma-Aldrich	120,38	61	1,5
ECH	Acros Organics	92,5	117,9	1,18
Etüülatsetaat	Sigma-Aldrich	88,1	77,1	0,9
H₂SO₄	Sigma-Aldrich	98,1	337	1,83
HCl	Sigma-Aldrich	36,5	-	1,49
HD-110	Myriant	1038,8	-	-
HDI	Sigma-Aldrich	168,2	255	1,05
HL	Fibenol	-	-	-
KBr	Honeywell	119	734	2,75
kroom(III)2,4-pentaanedionaat	Acros Organics	349,2	340	-
NaOH	Acros Organics	40,0	1390	2,13
NHND	Alfa Aesar	179,2	-	1,6
Püridiin	Acros Organics	79,1	115	0,98
TBAB	Sigma-Aldrich	322,4	144,3	1,15
TEA	Sigma-Aldrich	101,2	89,8	0,73
THF	Honeywell	72,1	66	0,89
Tolueen	Sigma-Aldrich	92,1	110,6	0,87

3.1.1. Aparatuur ja töövahendid

- Proovide analüüsimiseks kasutati PerkinElmer FT-IR Spectrum BX spektromeetrit. Proove analüüsiti KBr tableti meetodil.

- Proovid ja jäägid kuivatati Christ Alpha 1-2 LO plus lüofilisaatori abil.
- Proove kaaluti Radwag WAS 220/C/2 kaaluga.
- Proovide aurustamiseks kasutati IKA RV 10 basic rotaatoraurustit.
- Vaakumfiltreerimiseks kasutati KNF Laboport solid PTFE vaakumpumpa.
- Sünteesideks kasutati IKA RCT pliit-magnetsegrit.
- Proove tsentrifugeeriti Eppendorf Centrifuge 5804 tsentrifugeeriga.
- Reaktsioonid, mis toimusid kontrollitud temperatuuri, viidi läbi Huber Ministat 125 termostaadis.
- KBr tablettide pressimiseks kasutati Perkin-Elmer pressi.
- Proovide segamiseks kasutati IKA VORTEX GENIUS 3 segajat.
- Proovide pH määramiseks kasutati Metrohm 744 pH meetrit.
- Lahuste filtreerimiseks kasutati Millipore klaasfibriiga paberfiltrit AP15 PREFILTER 257MM 25PK poori suurusega 1,0 µm. Paberfilter asetati klaasfiltri ROBU VitraPOR Filter-Crucible 15 ml, Por.3 sisse.
- Spektrofotomeetriselid mõõtmised viidi läbi Thermo Scientific Evolusion 160 UV-Vis spektromeeteris. Andmeid töödeldi programmiga VISIONlite 4.0. Mõõtmiste läbiviimisel kasutati 10 mm kvartsküvette.
- HSL hüdroksüülrühmade määramiseks kasutati Bruker Avance-III 700 MHz TMR spektromeetrit.
- Tsüklilise karbonaadi sünteesimiseks kasutati kõrgrõhureaktorit Berghof HR-100, seeria numbriga 153, 100 bar, 250 K, 150 ml.
- Joonised on koostatud programmis MarvinSketch.

3.1.2. Materjalide ettevalmistamine

Happesadestatud ligniini (HSL) valmistamine algab HL-i lahustamisega. HL-i lahustamiseks valmistati 2% NaOH lahus, kuhu lahustati 15% (lahusti massiprotsendi järgi) HL-i. Lahusesse lisati magnetsegripulk ning lahust segati 60 minutit magnetsegajal. Seejärel tsentrifugeeriti HL-i lahust 10 minutit 4200 rpm juures. Pärast tsentrifugeerimist filtreeriti lahus vaakumfiltri abil eraldades lahustunud ja lahustumatu osa.

Lahustunud ligniini määramiseks kasutati UV-Vis spektromeetrit ja proove lahjendati selliselt, et neeldumine oleks 280 nm juures vahemikus 1 – 0,1 AU. Ligniini kontsentratsiooni arvutamiseks kasutati kalibratsioonikõverat ($y = 0,0579x - 2E-05$), mis on tehtud K. K. Puss poolt.

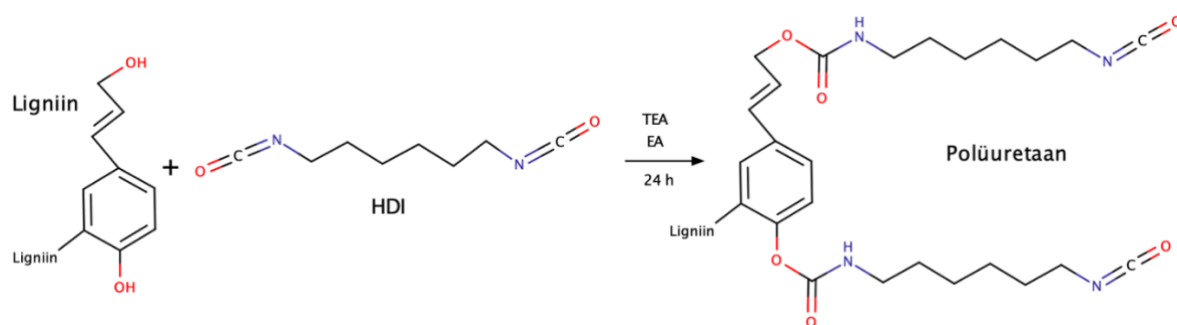
Lahusest sadestati HSL, kasutades 3 M H₂SO₄ lahust, kuni pH oli 2,0. pH-d kontrolliti pH meetriga. Proov homogeniseeriti ning tsentrifuugiti lahustumatu osa täielikuks sadestamiseks. Lahuse osa dekanteeriti ning saadud sademele teostati pesu MilliQ veega. Pesemisel lisati proovile MilliQ vesi, seejärel homogeniseeriti segu, tsentrifuugiti 10 minutit 4200 rpm ning dekanteeriti. Pesemisprotsessi korrati kolm korda. Seejärel kuivatati pestud sade lüofilisaatoris 24 h 0,3 mbar ja -49 °C juures.

3.2. Sünteesimeetodid

3.2.1. HSL-i hüdroksüülrühmade määramine HDI-ga

HSL-i funktsionaliseerimiseks HDI-ga kasutati käesolevas töös kirjandusest leitud meetodit, milles kirjeldatakse KL-i funktsionaliseerimist erinevate diisotsüanaatidega (HDI ja MDI) [35].

16 ml klaasviaalidesse kaaluti 0,3 g HSL-i ning vastav massiekvivalent HDI-d: 1:0,25; 1:0,5; 1:0,75; 1:1; 1:25; 1:5. Lahustiks lisati 10 ml etüülatsetaati (EA) ja kahekordne kogus TEA-i HDI massi suhtes. Viaalidesse pandi magnetsegajapulgad, uhuti läbi N₂ gaasi, viaalid suleti korgi ja parafilmiga. Reaktsioonidel lasti käia 24 h toatemperatuuril (**Joonis 11**).



Joonis 11. Ligniini funktsionaliseerimine HDI-ga, kus lahustina kasutatakse EA-d ja katalüsaatorina TEA-i ning sünteesitakse PU.

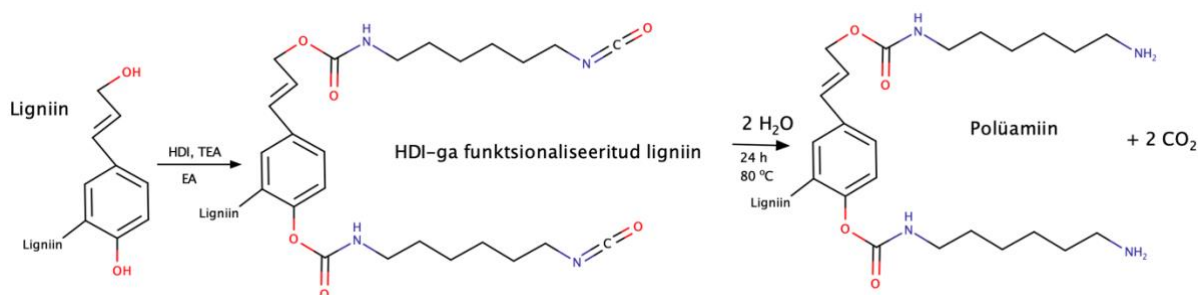
Pärast reaktsiooni teostati reaktsioonisegule vaakumfiltratsioon. Filtrile jäänud proovi pesti EA-ga, et eraldada reageerimata HDI ja TEA. Rotaatoraurutiga aurustati filtreeritud lahusest TEA ja EA 240 mbar ja 40 °C juures, jääk ja tahke funktsionaliseeritud HSL kuivatati lüofilisaatoris 24 h 0,3 mbar ja -49 °C juures.

Sama eeskirja järgi viidi läbi eksperiment 2 g HSL-i, 1:1 HDI massiekvivalendi ja vastavate reagentide hulgaga.

3.2.2. HSL-i funktsionaliseerimine polüamiiniks

Klaasiviaali kaaluti 0,3 g kuivatatud HDI-ga funktsionaliseeritud HSL-i (HSL:HDI massiekvivalendil 1:1) ja lisati 5 ml deioniseeritud vett. Viaali lisati magnetsegajapulk ja viaal pandi 80 °C juures termostaati. Reaktsioonil lasti käia 24 h (**Joonis 12**). Reaktsioonisegu vaakumfiltreeriti ja saadud ligniin-polüamiin kuivatati lüofilisaatoris 24 h 0,3 mbar ja -49 °C juures.

Sama eeskirja järgi viidi läbi eksperiment 1 g 1:1 massisuhtes funktsionaliseeritud HSL-ga.



Joonis 12. Esimeses etapis toimub ligniini funktsionaliseerimine HDI-ga ning seejärel saadud produktile lisatakse vesi ja sünteesitakse polüamiin.

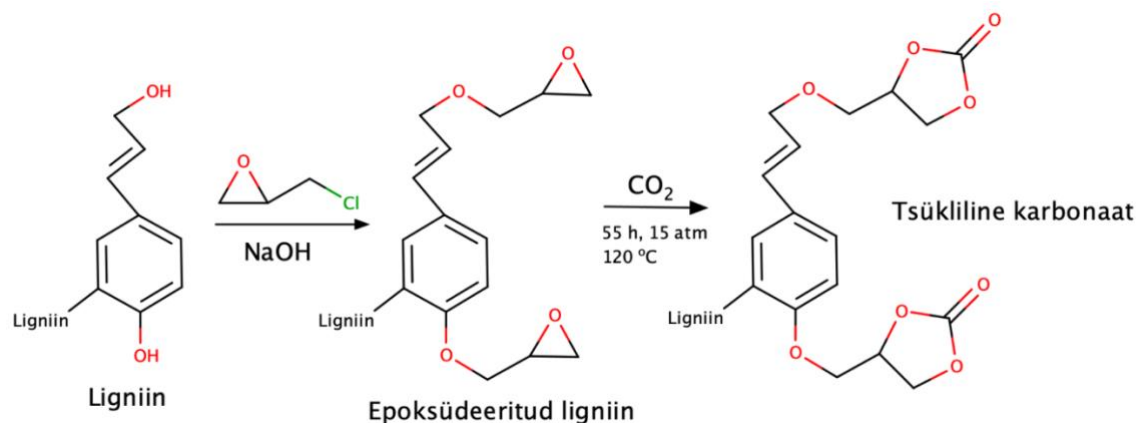
3.2.3. HSL-i funktsionaliseerimine tsükliliseks karbonaadiks

Esimese etapi jaoks kasutati kirjanduslikku meetodit [24], kus ligniinil põhinevat bisfenooli (kresooli) funktsionaliseeriti ECH-ga ja sünteesiti bisepoksiid. Epoksiidist tsüklilise karbonaadi sünteesimiseks kasutati kirjanduslikku meetodit [27], kus epoksüdeeritud limoneen karboniseeriti edasi limoneendikarbonaadiks.

16 ml klaasiviaali kaaluti 0,3 g HSL-i (1,07 mmol hüdroksüülrühmasid). Sinna lisati HSL-i hüdroksüülrühmade moolide (3,55 mmol/g) arvu järgi 10,7 mmol ECH-i. Katalüsaatorit TBAB-i lisati lahusesse 0,1 moolekvivalenti. Viaali lisati magnetsegajapulk, viaal asetati 80 °C juures olevasse termostaati ning reaktsioonil lasti käia 24 h. Edasi lasti lahusel jahtuda toatemperatuurini ning lisati 0,1 moolekvivalenti TBAB-i ja 4,8 mmol 40% NaOH lahust. Reaktsioonil lasti käia 2 h toatemperatuuril ning siis lisati 3 M H₂SO₄ lahust kuni sademe tekkimiseni. Seejärel saadud lahus homogeniseeriti, tsentrifuugiti 5 minutit 4200 rpm juures ning dekanteeriti. Edasi pesti sadet nagu eelnevalt kirjeldatud 3 korda MilliQ veega. Viimaks kuivatati saadud produkt lüofilisaatoris 24 h 0,3 mbar ja -49 °C juures.

Saadud produkti kaaluti 0,3 g klaasiviaali, kuhu lisati massi järgi 10x rohkem TBAB katalüsaatorit ja magnetsegaja. Viaal asetati kõrgrõhureaktorisse, kus reaktsioon toimus 55 h

15 atm CO₂ rõhul ja 120 °C juures (**Joonis 13**). Pärast reaktsioonisegu jahutamist toatemperatuurile tsentrifuugiti seda 4200 rpm juures 5 minutit. Lahus dekanteeriti ja saadud produkti pesti MilliQ veega 3 korda ja etanooliga 1 kord. Produkt kuivatati lüofilisaatoris 24 h 0,3 mbar ja -49 °C juures.

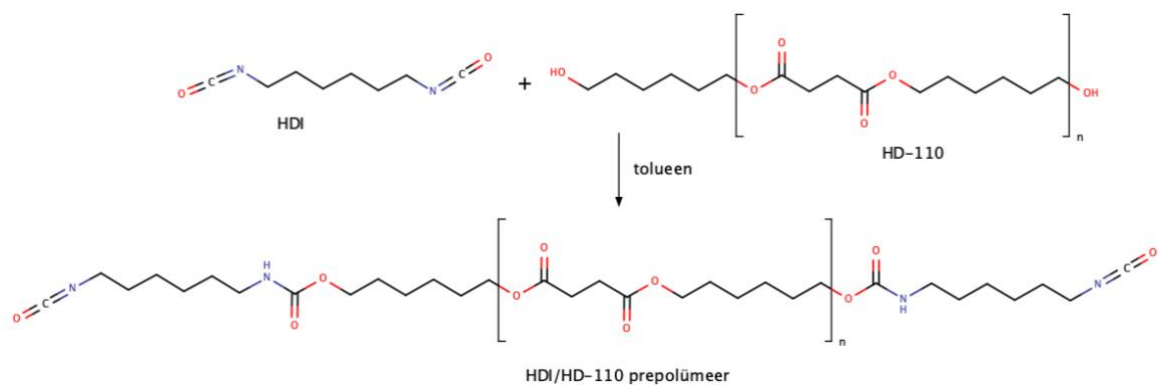


Joonis 13. Esimeses etapis toimub ligniini funktsionaliseerimine ECH-ga NaOH vesikeskkonnas, misjärel saadud produkt (epoksüdeeritud ligniin) sünteesitakse kõrgrõhureaktoris tsükliliseks karbonaadiks 55 h jooksul, 15 atm CO₂ rõhul ja 120 °C juures.

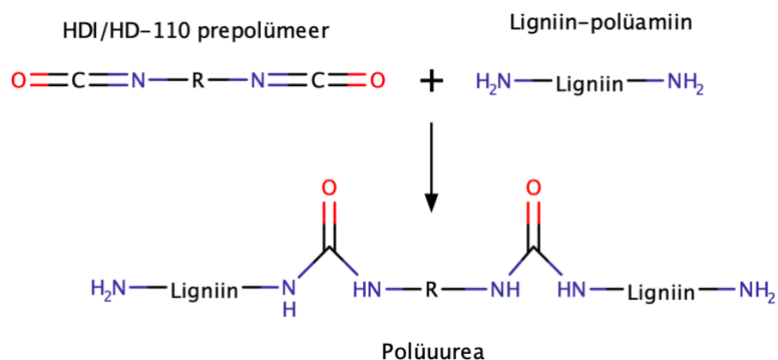
3.2.4. Ligniini-polüamiini testkatsed HDI/HD-110 prepolümeeriga

16 ml viaali valmistati prepolümeer, kus polüesterpolüooli HD-110 ja HDI moolsuhe oli 1:1,13 ning lahustiks lisati 8 ml tolueeni (**Joonis 14**). Lahusele lisati 2 tilka dibutüültinadilauraat (DBTDL) katalüsaatorit ja segu segati Vortex segajaga iga 5 minuti tagant 15 sekundit poole tunni jooksul. Edasi lisati segule 0,5 g ligniini-polüamiini ning segati Vortex segajaga 2 minutit, valati Petri tassile ja jäeti tõmbekappi ööpäevaks seisma (**Joonis 15**).

Sama eeskirja järgi teostati ka teine eksperiment, kus HD-110:HDI moolsuhe oli 1:3,33.



Joonis 14. Prepolümeeri sünteesimine HDI ja HD-110-ga.



Joonis 15. Polüurea sünteesimine HDI/HD-110 prepolümeerist ja ligniin-polüamiinist.

3.2.5. Ligniin-polüamiin PU-materjalid HDI/HD-110 prepolümeeriga erinevatel moolekvivalentidel

Ligniin-polüamiinist PU-de sünteesimiseks kasutati kirjandusest leitud meetodit [36]. HDI isotsüanaatrühmade ja HD-110 hüdroksüülrühmade suhteks prepolümeeris arvestati 1,2. Prepolümeeri valmistamiseks kaaluti 6 mmol HD-110 -OH rühmade järgi ja 7,2 mmol HDI -NCO rühmade järgi. Lahustiks lisati 10 ml tetrahüdrofuraani (THF) ja lahust segati toatemperatuuril 24 h.

PU sünteesimiseks kaaluti iga eksperimendi korral 0,2 mmol ligniin-polüamiini -NH₂ moolide järgi. HDI/HD-110 prepolümeeri kaaluti -NCO rühmade järgi 0,2, 0,4 ja 1 mmol (1:1, 1:2 ja 1:5 moolisuhe ligniin-polüamiin: HDI/HD-110 prepolümeer). HDI/HD-110 prepolümeeri -NCO rühmade määramiseks kasutati meetodit 3.3.2. 0,1M DBTDL lahust lisati viaali 2,5 mmol% ligniin-polüamiini ja HDI/HD-110 prepolümeeri moolide summa järgi. Viaali lisati 5 ml THF lahust ja reaktsioonil lasti käia 2 h toatemperatuuril. Seejärel kallati lahus Petri tassile ja jäeti ööpäevaks seisma.

3.2.6. THF-ga fraktsioneeritud HSL-st PU süntees

16 ml viaali kaaluti 1 g HSL ja lisati 10 ml THF-i. Lahust segati magnetsegajaga 1 h, tsentrifuugiti 10 minutit 4200 rpm juures ja vaakumfiltreeriti. Filtreeritud lahusest aurustati THF rotaatoraurutiga 357 mbar ja 40 °C juures. Saadud produkt viidi lüofilisaatorisse 30 minutiks 0,3 mbar ja -49 °C juurde kuivama. Produkt kaaluti ning seejärel lisati produktile 5 ml THF ja saadi lahus, kus fraktsioneeritud HSL-i kontsentratsioon oli 0,165 g/ml THF-is.

Prepolümeeri valmistamiseks kaaluti viaali 5 mmol HD-110 ja 6 mmol HDI. Viaali lisati 2,75 ml 0,1 M DBTDL lahust ja 10 ml THF-i. Lahust segati magnetsegajaga 2 h.

PU sünteesimiseks lisati viaali 2 ml fraksioneeritud HSL-i lahust ja kaaluti prepolümeeri erinevate massisuhete järgi. Viaali lisati 5 ml THF-i ja lahust segati 30 minutit magnetsegajaga. Seejärel kallati saadud produkt Petri tassile ja jäeti ööpäevaks seisma.

3.3. Analüüsimeetodid

3.3.1. HSL-i hüdroksüülrühmade määramine kvantitatiivsel ³¹P TMR meetodil

HSL hüdroksüülrühmade sisalduse määramiseks kasutati kirjandusest leitud standardmeetodit [37]. 30 mg proovi lahustati deuteeritud kloroformi ja püridiini segus (suhe 1:1,6), mis sisaldas 5 mg/ml relaksatsioonireagenti kroom(III)2,4-pentaanedionaat ja 18 mg/ml sisestandardit N-hüdroksü-5-norborneen-2,3-dikarboksüimiid (NHND) ning derivatiseerimiseks kasutati 2-kloro-4,4,5,5-tetrametüül-1,3,2-dioksafosfolaanit. ³¹P mõõtmised teostati TMR spektromeetris, 256 skanneeringut, pulsiprogrammiga *Inverse gated decoupling pulse*.

TMR-i spektril (**Lisa 1**) arvestati sisestandardi NHND piigi pindalaks 1 ja teiste piikide pindalad saadi selle suhtes. Arvutati välja sisestandardi kogus moolides TMR proovis. Erinevate hüdroksüülrühmade kogused HSL-s arvutati valemiga 1):

$$1) c(OH) = \frac{R \cdot n(NHND)}{m(HSL)}$$

c(OH) – erinevate hüdroksüülrühmade kogused HSL-i grammi kohta [mmol/g], R – erinevate hüdroksüülrühmade piikide pindalad, n(NHND) – sisestandardi NHND kogus TMR proovis [mmol], m(HSL) – HSL-i kogus TMR proovis [g]

3.3.2. Isotsüanaatrühmade määramine dibutüülamiini tagasi tiitrimisel

HDI/HD-110 prepolümeeri -NCO rühmade kontsentratsiooni määramiseks viidi läbi tiitrimine, kus kasutati kirjanduslikku meetodit [38]. Kaaluti 1 g HDI/HD-110 prepolümeeri ja lisati 10 ml dibutüülamiini (DBA). Lahust segati magnetsegajaga 20 minutit. Esimesena tiitriti 10 ml DBA 0,1076 M HCl lahusega. Seejärel tiitriti HDI/HD-110 prepolümeeri lahus. Indikaatorina kasutati tiitrimisel 10-15 tilka bromokresool roheline lahust. Prepolümeeri isotsüanaatrühmade kontsentratsiooni arvutamiseks kasutati vastavat valemit 2):

$$2) c(NCO) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c(HCl)}{m}$$

kus V₀ – 10 ml DBA tiitrimiseks kulunud HCl ruumala [ml],

V_1 – 10 ml prepolümeeri lahuse tiitrimiseks kulunud HCl ruumala [ml],

$c(\text{HCl})$ – HCl kontsentratsioon [M]

m – kaalutud prepolümeeri mass [g]

$c(\text{NCO})$ – prepolümeeris -NCO rühmade kontsentratsioon [mmol/g]

3.3.3. Infrapunaspektroskoopia (FT-IP) analüüs

IP spektrid mõõdeti KBr tableti meetodiga. Tableti valmistamiseks kaaluti 1 mg funktsionaliseeritud HL ning 80-90 mg KBr, need homogeniseeriti uhmris ning pressiti 10 tonni rõhu all tabletiks. Proovid mõõdeti FT-IP spektromeeriga vahemikus $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, 16 skanneeringut proovile, resolutsioon 4 cm^{-1} ja intervall 1 cm^{-1} .

4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1. HSL-i saamine ja hüdroksüülrühmade määramine

Käesolevas töös valmistati meetodi 3.1.2 järgi HL-st HSL. Tööstuslik HL sisaldab mingil määral monosahhariide ja tselluloosi jääke, mis sisaldavad samuti aktiivseid -OH rühmasid ning võivad nt diisotsüanaatidega reageerida ja selle tõttu anda moonutatud pildi ligniini reaktiivsuse kohta. Happesadestuse meetod, mis on kasutusel ka tööstuses puhtama ligniini tootmiseks, võimaldab polü- ja monosahhariidid eraldada. Selleks lahustatakse esmalt HL NaOH vesilahuses, mille käigus lahustuvad soolad, monosahhariidid ja vees lahustuv ligniin, tahkeks jäägiks on peamiselt tselluloos ja tsellulaaside jääk. UV-Vis spektrofotomeetriliselt määrati (3.1.2) HL-st lahustunud ligniini osaks 81,8 % ning sellest lahusest sadestati ligniin happe lisamisega, jättes lahusesse soolad ja monosahhariidid. Saadud HSL-i kasutati edasistes sünteesides.

Kvantitatiivsel ^{31}P TMR meetodil 3.3.1 määrati HSL-s hüdroksüülrühmade hulk. ^{31}P TMR spekter on toodud **Lisa 1**. Hüdroksüülrühmade hulcade teadmine HSL-s on oluline, kuna need rühmad on reaktiivsed PU-de sünteesimisel. HSL-s sisalduvad erinevad hüdroksüülrühmad ja nende kogused HSL-i suhtes (mmol/g) on esitatud **Tabel 2**.

Tabel 2. Erinevate hüdroksüülrühmade hulgad HSL-s.

Hüdroksüülrühma tüüp	Kogus [mmol/g]
Fenoolsed	1,99
Alifaatsed	1,56
C5 asendusrühm	1,59
Süringüül	0,93
Guaiatsüül	0,39
p-hüdroksüfenüül	0,01

Tabel 2 on hüdroksüülrühmad jaotatud kaheks suuremaks rühmaks: fenoolsed ja alifaatsed. Fenoolsete hüdroksüülrühmade alla kuuluvad C5 asendusrühm, süringüül, guaiatsüül ja p-hüdroksüfenüül rühmad. Süringüül -OH rühm kuulub omakorda C5 asendusrühma alla. Kui kõik fenoolsete hüdroksüülrühmade kogused omavahel kokku liita, siis -OH rühmi on 1,99 mmol/g HSL-s.

HSL-s on fenoolsete ja alifaatsete hüdroksüülrühmade summa 3,55 mmol/g, kuid need kõik ei pruugi olla reaktsioonivõimelised. Kui HSL-le lisatakse diisotsüanaati, siis on võimalik

teada saada kui palju on HSL-s reaktiivseid -OH rühmi võrreldes HSL-i kogu -OH rühmade arvuga. Ligniini keeruka struktuuri tõttu võivad hüdroksüülrühmad olla steeriliselt takistatud ja seega osad hüdroksüülrühmad saavad diisotsüanaatidega reageerida ainult osaliselt. Reaktiivsus erineb ka alifaatsete ja fenoolsete hüdroksüülrühmade vahel, kuna fenoolsed hüdroksüülrühmad on rohkem steeriliselt takistatud, siis ka nende reaktsioonivõime on halvem.

HSL-i hüdroksüülrühmade hulka on vaja tsükliilise karbonaadi sünteesis lisatavate reagentide koguste arvutamiseks, nt meetodis 3.2.3 arvestati HSL-i glütsidüülümiseks lisatavat ECH-i hulka.

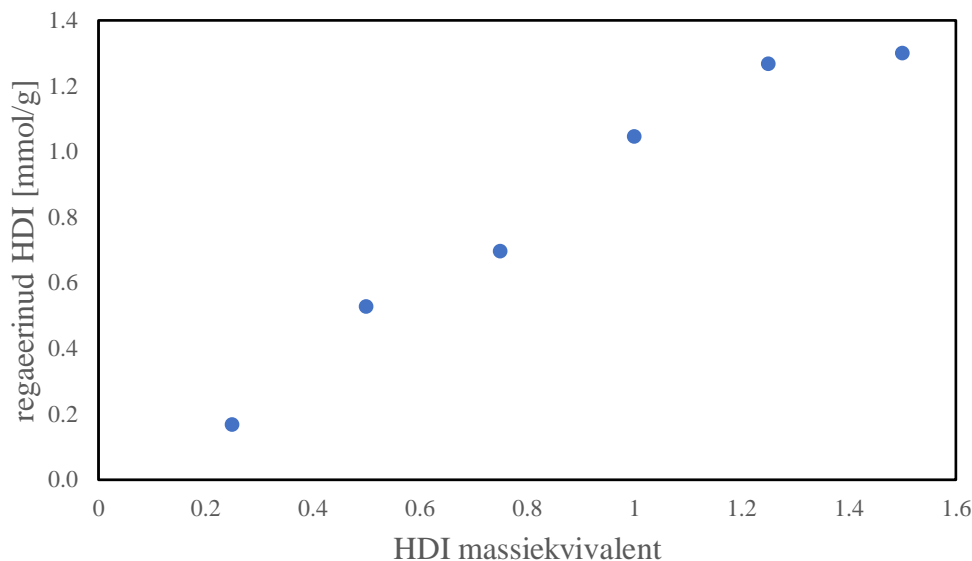
4.2. HSL-i funktsionaalsuse määramine HDI-ga

Meetodil 3.2.1 viidi läbi HSL-i funktsionaliseerimine HDI-ga ja uuriti kui palju HDI-d HSL-ga reageeris. Valitud sünteesitingimustel ära reageerinud HDI hulk vastavate massiekvivalentide korral on toodud **Tabel 3** ja **Joonis 16**. Tulemustest on näha, et HDI on nendel tingimustel reageerinud ainult teatud ulatuses ligniini hüdroksüülrühmadega.

Reaktsiooniulatus arvutati HSL-i tahke massi järgi. Reaktsioonisegu vaakumfiltreerimisel jäi filtrile tahke osa, mis oli HDI-ga funktsionaliseeritud HSL. Filtrile jäänud kogumassist lahutati maha algne HSL-i mass ning saadi reageerinud HDI mass grammides. Edasi jagati reageerinud HDI mass HDI molaarmassiga 168,2 g/mol, mille tulemus omakorda jagati algse HSL-i massiga ning saadi reageerinud HDI hulk HSL kohta mmol/g.

Tabel 3. HSL funktsionaliseerimisel kasutatud HDI massiekvivalendid ja reageerinud HDI hulgad HSL-i kohta.

Proovi nr	HDI massiekvivalent	Reageerinud HDI HSL kohta [mmol/g]
1	0,25	0,168
2	0,5	0,527
3	0,75	0,696
4	1	1,046
5	1,25	1,266
6	1,5	1,300

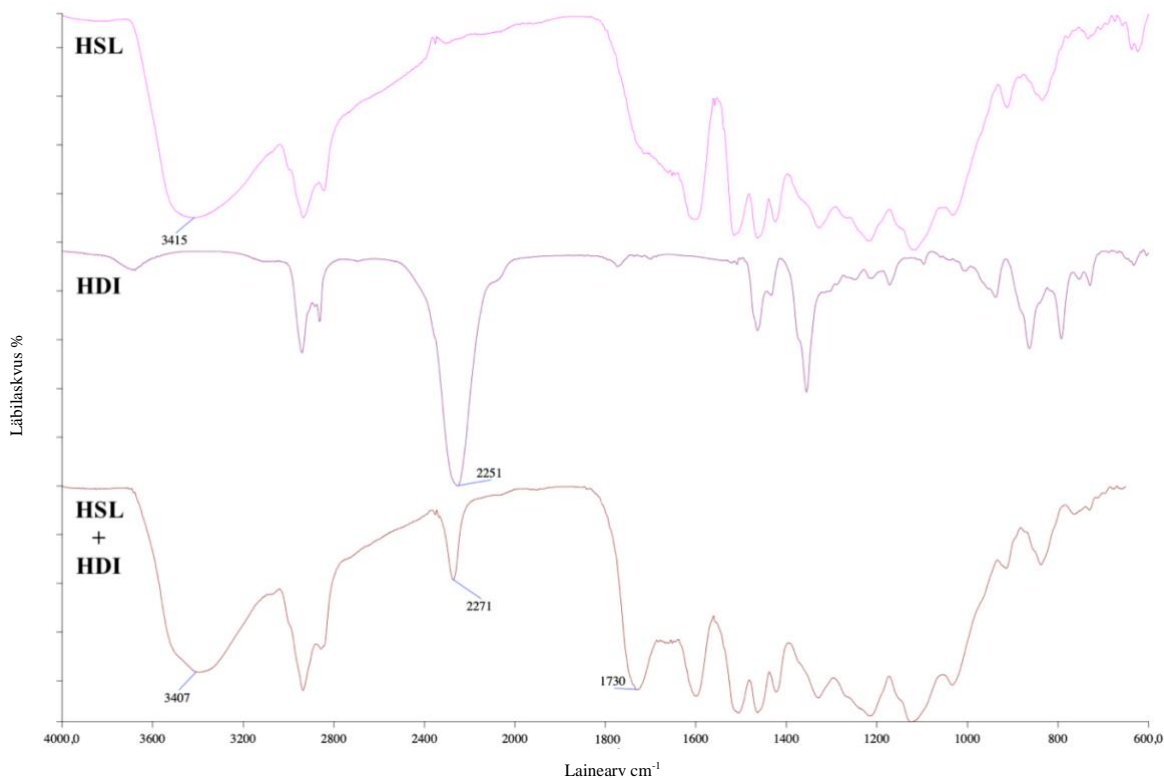


Joonis 16. HSL funktsionaliseerimisel reageerinud HDI hulgad erinevatel massiekvivalentidel.

Joonis 16 on kujutatud HSL-ga reageerinud HDI hulkasid reaktsiooni segusse lisatud HDI massiekvivalentide suhtes. HDI massiekvivalendi suurendamisega kasvab ka HSL-ga reageerinud HDI hulk. Massiekvivalendi 1,5 juures on reageerinud HDI hulk kõige suurem ja massiekvivalendi 1,5 juures tundub ka, et HDI reageerimisvõime on jõudnud platoole. HSL-i hüdroksüülrühmade määramisel leiti, et HSL-s on alifaatseid ja fenoolseid hüdroksüülrühmasid kokku 3,55 mmol/g. Igasse proovi kaaluti 0,3 g HSL-i ehk iga proov sisaldas maksimaalselt 1,065 mmol -OH rühmasid. HDI massiekvivalendi 1 juures oli HDI molekule 1,784 mmol. Kui HDI massiekvivalenti veel suurendada, siis reageeriva HDI kogus enam ei suureneks, kuna HSL-s ei ole rohkem -OH rühmasid, millega reageerida. Tulemustest saab järeldada, et reaktiivseid -OH rühmasid HSL-s on 1,3 mmol/g. Võib eeldada, et nendes tingimustes on peamiselt reageerinud HSL-i alifaatsed -OH-d, kuna nende reaktsioonivõime fenoolsetest märksa suurem.

Antud reaktsioonis HSL-i -OH rühmad reageerivad HDI -N=C=O rühmadega ning tekib uretaanside -NH-(C=O)-O-. HSL-le on omased -OH rühmad, mis on IP spektril (**Joonis 17, HSL**) vahemikus $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ laia piigina, isotsüanaadiga reageerimisel selle piigi intensiivsus kahaneb ja kitseneb. HDI isotsüaantrühmadele vastab IP spektril intensiivne piik 2251 cm^{-1} juures (**Joonis 17, HDI**). Kui HSL-i funktsionaliseeritakse HDI-ga, siis tekib spektrile isotsüanaate -N=C=O iseloomustav piik 2271 cm^{-1} juurde ja uretaansideme -NH-(C=O)-O- karbonüülside annab IP spektril iseloomuliku piigi 1730 cm^{-1} juurde. N-H side uretaanidel ilmub väikese teravikuna 3407 cm^{-1} (**Joonis 17, HSL+HDI**). Selleks, et vältida

signaali teket reageerimata HDI-st, pestakse kogu vaba isotsüanaat enne produkti kuivatamist ja analüüsimist EA-ga välja. Spektritel on näha uretaansideme teket, mis tähendab, et HSL-i funktsionaliseerimine HDI-ga õnnestus ja sünteesiti PU.

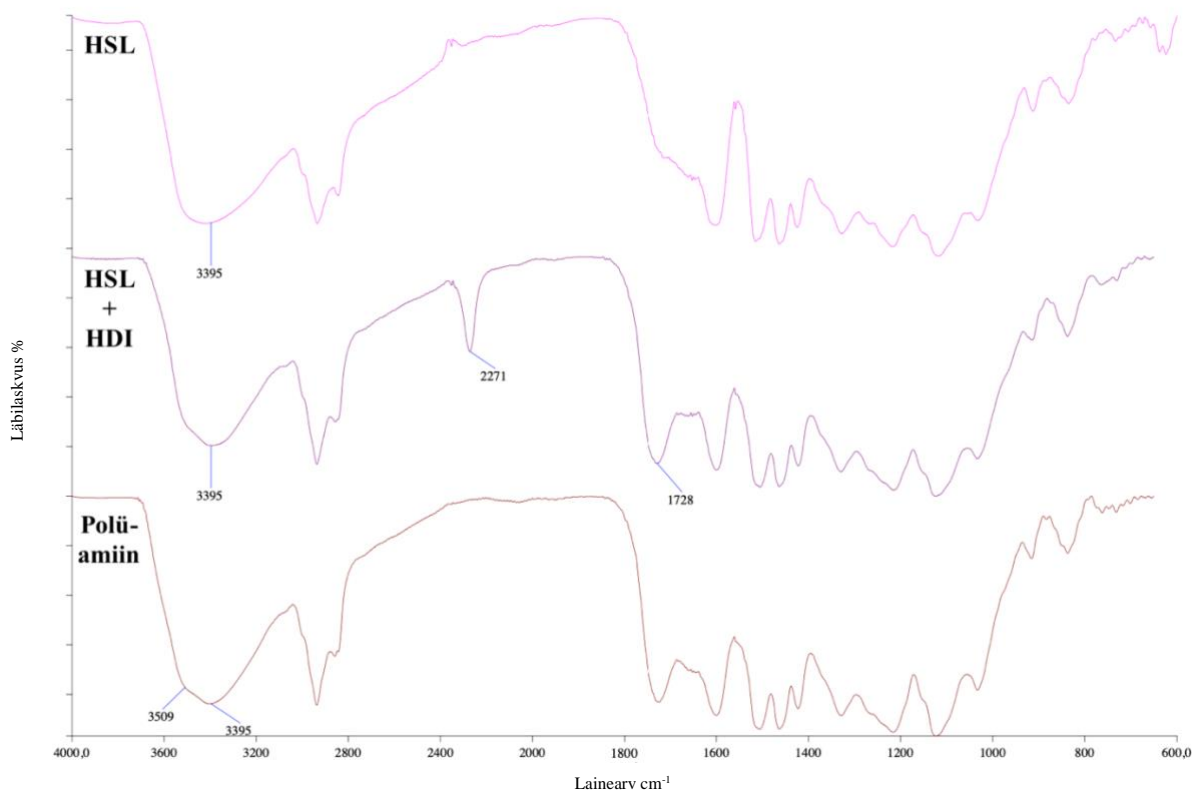


Joonis 17. HSL, HDI ja HDI-ga funktsionaliseeritud HSL (1:1 HSL:HDI massiekvivalent) IP spektrid.

4.3. HSL funktsionaliseerimine polüamiiniks

HSL-i funktsionaliseerimist 1:1 massiekvivalentidel HDI-ga viidi läbi suuremamahulisemalt (3.2.1) edasiseks polüamiinide valmistamiseks. Polüamiini sünteesid teostati meetodil (3.2.2), kus HDI-ga funktsionaliseeritud HSL-le lisati vett. Saadud polülamiini analüüsimiseks sobib hästi FT-IP, kuna sellega on võimalik jälgida funktsionaalrühmade muutust. Näiteks HSL-le on omased -OH rühmad, mis on IP spektril vahemikus 3600-3200 cm^{-1} (**Joonis 18, HSL**). Kui HSL-i funktsionaliseeritakse HDI-ga (HSL:HDI massiekvivalendil 1:1), siis tekib spektrile isotsüanaate -N=C=O iseloomustav piik 2271 cm^{-1} juurde. Uretaansideme -NH-(C=O)-O- karbonüülside annab IP spektril iseloomuliku piigi 1728 cm^{-1} juures. HDI struktuur sisaldab kahte -N=C=O rühma, millest ainult üks reageerib HSL-i -OH rühmadega ja moodustab uretaansideme, mis tähendab, et teine isotsüanaatrühm jääb vabaks (**Joonis 18, HSL+HDI**). Järgneval reaktsioonil aga, vaba isotsüanaatrühm -N=C=O reageerides veega tekib amiini NH_2 ja CO_2 . Tekkinud ligniin-

polüamiini IP spektril on näha tekkinud sekundaarse amiini (NH) väikest teravikku 3395 cm^{-1} ja primaarse amiini (NH_2) teravikku: 3509 cm^{-1} (**Joonis 18, polüamiin**). Polüamiini IP spektril on kadunud isotsüanaadile omane piik, mistõttu võib öelda, et sünteesiti ligniin-polüamiin.



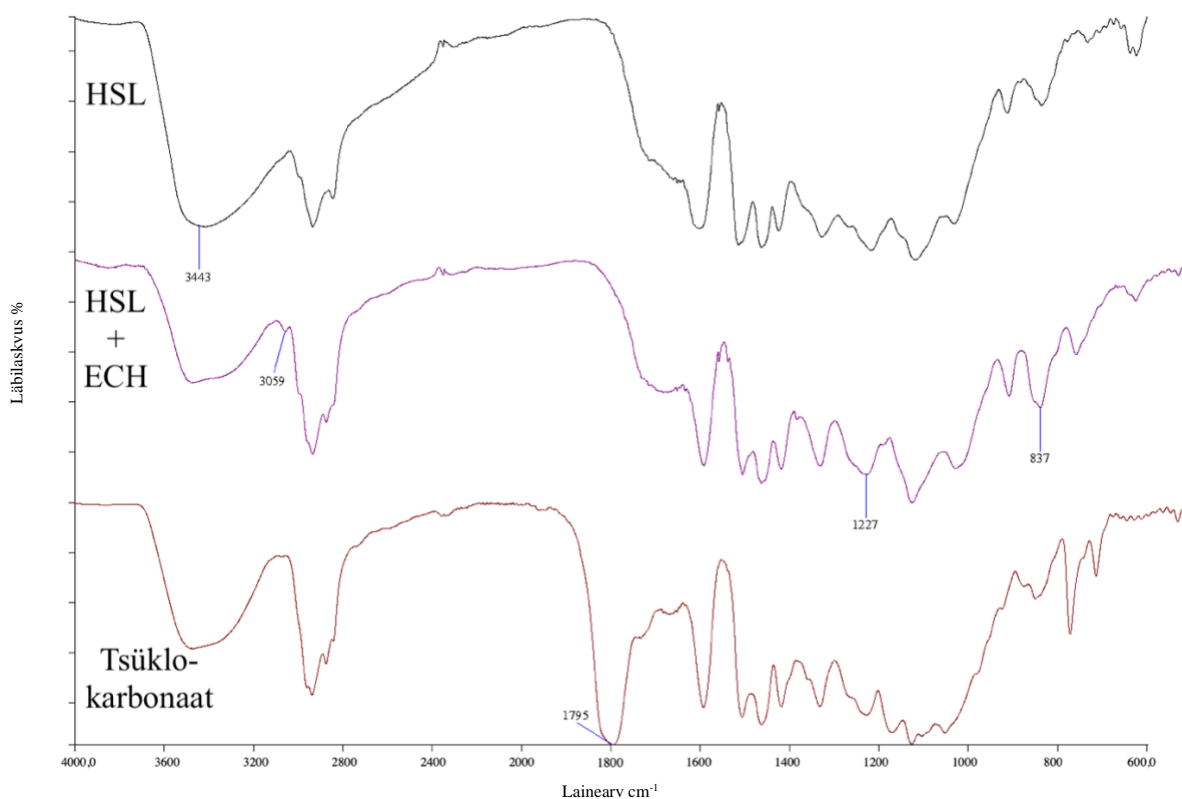
Joonis 18. HSL, HDI-ga funktsionaliseeritud HSL ja ligniin-polüamiini IP spektrid.

4.4. HSL funktsionaliseerimine tsükliliseks karbonaadiks

Orgaaniliste solventides tehtud HSL-i prepolümeeride sünteesis ei olnud HSL täielikult lahustunud ehk reaktsioonid viidi läbi heterogeenses keskkonnas. Tsüklilise karbonaadi sünteesi esimeses etapis viiakse läbi reaktsioon, kus HSL-i funktsionaliseeritakse ECH-ga NaOH vesikeskkonnas. Kuna HSL lahustub 40% NaOH lahuses, siis reaktsioon toimub homogeenses keskkonnas. Esimeses etapis vesikeskkonnas saadud epoksüdeeritud HSL-le, lisatakse järgmises etapis CO_2 ja sünteesitakse tsükliline karbonaat.

Tsüklilise karbonaadi süntees HSL-st viidi läbi meetodiga 3.2.3. Esimeses etapis toimub HSL-i funktsionaliseerimine ECH-ga ning saadakse epoksüdeeritud HSL. HSL-le on omased -OH rühmad, mis on IP spektril vahemikus 3600-3200 cm^{-1} (**Joonis 19, HSL**). Epoksüdeeritud HSL-le omaseid piike on raske eristada HSL-i enda omadest, kuna need on kattuvad ja tekkivad piigid ei ole nii intensiivsed. Epoksüdeeritud HSL-i iseloomustab epoksiidsideme sümmeetriline valentsvõnkumine 1227 cm^{-1} , asümmeetriline valentsvõnkumine 837 cm^{-1} ja

suurenenud -C-H sideme valentsvõnkumine 3059 cm^{-1} juures. Samas reaktsiooni esimest etappi on raske FT-IP-ga jälgida, kuna ei teki tugevaid ja iseloomulikke epoksüdeeritud HSL-i piike (**Joonis 19, HSL+ECH**). Järgmises sünteesi etapis lisatakse epoksüdeeritud HSL-le kõrgrõhureaktoris CO_2 ning tekib tsükliline karbonaat. Tsüklilisele karbonaadile on omane karbonüülside -C=O piik IP 1795 cm^{-1} juures [27]. Teises etapis tekib tsüklilisele karbonaadile tugev iseloomulik piik, mistõttu saab väita, et õnnestus HSL-st tsüklilise karbonaadi sünteesimine (**Joonis 19, tsüklokarbonaat**).



Joonis 19. HSL, ECH-ga funktsionaliseeritud HSL ja tsüklokarbonaadi IP spektrid.

Tsüklilise karbonaadi sünteesi produkti saagis oli madal ($\sim 10\%$), arvatavasti puhastamismeetodi tõttu, kus ECH-i väljapesemisel läks palju produkti kaotsi. Selleks, et proovida tsüklilisest karbonaadist PU-e sünteesida, viidi reaktsioonid läbi ka suuremate HSL-i kogustega (1 g). Nende eksperimentide käigus aga ei õnnestunud tsüklilist karbonaati sünteesida. Selleks võib olla rida erinevaid põhjuseid: glütsidüülimise reaktsiooni väike saagis, väljapesemata H_2SO_4 , mis hüdrolyüüsis epoksiidi niiskuse toimet alkoholiks, kõrgrõhureaktoris ebahühtlane segamine ning madal CO_2 rõhk. Need reaktsioonietapid vajavad põhjalikumat analüüsi ja korduskatseid, et leida parem reaktsiooni jälgimise meetod, et saaks veenduda glütsidüülimisreaktsiooni lõpp-punktis ja optimeeritud meetodil puhastada epoksüdeeritud

HSL-i reageerimata lähteainetest. Epoksüdeeritud HSL-le ja tsüklilisele karbonaadile TMR analüüse lahustes teha ei õnnestunud, tasub kaaluda tahke TMR analüüsi.

Kuna FT-IP analüüs näitas lõpp-produktis tsüklilise karbonaadi teket, siis tasub seda sünteesirada edasi uurida, kasutades ka teistsuguseid, reaktsioonivõimelisemaid HL fraktsioone.

4.5. Ligniin-PU-materjalide süntees

Kuna antud tööstusliku hüdrolyüüsi ligniiniga ei ole varasemalt PU-materjale tehtud, siis oli üks selle töö eesmärk jõuda testmaterjalide tegemiseni, hindamaks selle kasutatavust. Kuna ligniin-polüamiin prepolümeeride valmistamine õnnestus selles töös väga hästi, siis kasutati seda PU-materjalide tegemiseks. Samuti kasutati THF-ga fraktsioneeritud HSL-i ja töötlemata HSL-i PU-materjalide valmistamiseks.

4.5.1. Ligniin-polüamiin testkatsed HDI/HD-110 prepolümeeriga

Vastavalt laboris arendatud eeskirjale 3.2.4 sünteesiti PU-e ligniin-polüamiin ning HDI/HD-110 prepolümeeridest, kasutades kõigis eksperimentides nende 1:1,3 massisuhet. Eksperimendis jälgiti, kuidas HDI ja HD-110 prepolümeeri -NCO/-OH rühmade suhe mõjutab sünteesitavat PU-materjali. Esimeses katses oli HDI ja HD-110 -NCO/-OH moolsuhe 1,13 ning saadud polümeerkile oli suhteliselt rabe ning väheses ulatuses elastne (**Lisa 2**). Teises katses oli -NCO/-OH moolsuhe 3,38 ning tekkinud materjal oli rabedam ja jäigem kui esimene (**Lisa 3**). Mida suurem on -NCO/-OH suhe, seda rabedam on materjal, kuna siis tekib prepolümeeride vahel rohkem ristsidemeid tänu HDI suuremale osakaalule reaktsiooni segus. Lisaks annab suurem HDI kontsentratsioon reaktsioonisegus võimaluse varem ligniin-polüamiini valmistamisel reageerimata jäänud hüdroksüülrühmadel reaktsioonis osaleda. Suurema -NCO/-OH suhte korral ei reageeri kogu HDI HD-110-ga ära ja lahusesse jääb vaba HDI, mis tähendab, et HDI/HD-110 prepolümeeri ahelad ise on lühemad. Selle tõttu tekib vaba HDI, HDI/HD-110 prepolümeeri ja ligniin-polüamiini vahel palju ristsidemeid ning sellest võib tuleneda materjali haprus. Väiksema -NCO/-OH suhte korral aga tekivad pikemad prepolümeeri molekulid, kuna tekib rohkem uretaansidemeid HDI ja HD-110 vahel. Sel juhul ei teki nii palju ristsidemeid polüamiini ja prepolümeeri vahel, mille tulemusena saadakse painduvamad ja pehmemad materjalid. HDI/HD-110 prepolümeeris -NCO/-OH moolsuhte varieerimise tulemusena saadakse erinevate omadustega materjale.

4.5.2. Ligniin-polüamiin PU-materjalid HDI/HD-110 prepolümeeriga erinevatel moolekvivalentidel

Elastsemate materjalide saamiseks tuleb kasutada pikemaid HDI/HD-110 prepolümeeri ahelaid, mida ka järgnevas töös valmistati. Kirjandusest leitud meetodil saadakse kõige pikemad HDI/HD-110 prepolümeeri ahelad -NCO/-OH suhtega 1,2 [36]. Prepolümerisatsiooni lõpuni viimiseks kasutati 2,5 mmol% DBTDL katalüsaatorit. DBTDL-i kasutati, kuna see on polümeeride sünteesis laialt kasutatud katalüsaator, mis toimib hästi isotsüanaadi ja polüooli vahelises reaktsioonis [39]. Samuti mõõdeti HDI/HD-110 prepolümeeri reaktiivsete isotsüanaatrühmade hulka standard tiitrimismeetodil (3.3.2) [38]. Ligniin-polüamiini -NH₂ rühmade moolide arv leiti gravimeetriliselt HSL-ga reageerinud HDI massi järgi (3.2.1). Arvestati, et HDI-ga funktsionaliseeritud HSL-i reaktsioon veega amiiniks oli kvantitatiivne. Leitud polüamiini -NH₂ moolide arvu kasutati PU-materjalide sünteesil.

PU-materjale sünteesiti erinevate ligniin-polüamiini ja HDI/HD-110 prepolümeeri -NH₂/-NCO moolsuhetega: 1:1, 1:2 ja 1:5 (3.2.5). Ligniini-polüamiini ja HDI/HD-110 prepolümeeri 1:1 moolsuhte juures oli materjal kõige hapram ja murenes kergesti väikesteks tükkideks (**Lisa 4**). 1:2 moolsuhte korral oli materjal juba veidi tugevam ja materjali töötlemisel see enam nii kergesti tükkideks ei läinud. 1:5 moolsuhte korral oli materjal kõige vastupidavam. Mida suurem oli HDI/HD-110 prepolümeeri kogus, seda vastupidavamaks materjal muutus. Materjalide elastsuse muutus on seotud HDI/HD-110 prepolümeeri omadustega. Ligniinil on varieeruv molekulmass, hargnenud struktuur ja mitu reageerivat funktsionaalrühma ühe molekuli kohta, samas HDI/HD-110 prepolümeeril on lineaarne struktuur ja kaks funktsionaalrühma. Seega, mida suurem on PU-materjalis ligniin-polüamiini osa, seda jäigem ja hapram materjal saadakse.

4.5.3. Fraktsioneeritud HSL-st PU-materjalide süntees

Eelnevates HSL-ga tehtud PU-materjalide sünteesides ei olnud HSL täielikult lahustunud ehk reaktsioonid viidi läbi heterogeenses keskkonnas. Selleks, et valmistada PU-materjale HSL-st homogeenses keskkonnas, fraktsioneeriti HSL-i THF-ga. THF-ga lahustatakse välja HSL-st väiksema molekulmasside jaotusega fraktsioon ja eraldatakse tahkena suuremad ligniinimolekulid. Võib eeldada, et lahustunud HSL-i fraktsioon on reaktiivsem, kuna väiksemad molekulid on lahuses liikuvad.

PU süntees THF-s fraktsioneeritud HSL-st ja HDI/HD-110 prepolümeerist viidi läbi meetodiga 3.2.6. Tuleb tähele panna, et antud eksperimentides kasutati mitte

funktionaliseeritud, naturaalse struktuuriga ligniini. PU sünteesides oli HDI/HD-110 prepolümeeri -NCO/-OH suhe 1,2. Esimeses katses oli fraktsioneeritud HSL-i ja HDI/HD-110 prepolümeeri massiekvivalent 1:6,67. Saadud materjal oli elastne ja paindlik (**Lisa 5a**). FT-IP (ATR) spektritelt oli näha isotsüanaadi piigu täielikku kadumist 2271 cm^{-1} ja -OH piigi kahanemist vahemikus $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, mis indikeerib HSL-i fraktsiooni reageerimist PU-ks. Väiksema ligniini sisalduse korral on ristsidestumine väiksem ja materjali elastsus suurem.

Teises katses viidi läbi 1:2 massisuhtes fraktsioneeritud HSL-i ja HDI/HD-110 prepolümeeri PU süntees. Saadud materjal oli samuti elastne ja paindlik, kuid jäigem (**Lisa 5b**). Väiksema prepolümeeri koguse korral oli fraktsioneeritud HSL-i sisaldus PU-materjalis suurem, mille tõttu saadi ka jäigem ja tugevam materjal.

4.5.4. HSL-st PU-materjalide süntees

Kuna fraktsioneeritud HSL-ga leiti, et ligniin on reaktsioonivõimeline prepolümeeridega reaktsioonis, siis otsustati testida samuti puhast HSL-i, millel on laiem molekulmasside jaotus. Samadel tingimustel viidi läbi eksperiment, kus fraktsioneeritud HSL-i asemel kasutati fraktsioneerimata HSL-i. HSL-i ja prepolümeeri massiekvivalent oli 1:2. Saadud PU-materjal oli võrreldes fraktsioneeritud HSL-i omaga rabadam (**Lisa 6**). Kuigi HSL oli võimeline otse reageerima prepolümeeridega, siis materjali omadused olid erinevad ja heterogeensemad võrreldes fraktsioneeritud HSL-ga.

Olenevalt eesmärgist, mis omadustega materjali soovitakse sünteesida, saab HSL-st ja prepolümeerist sünteesida nii elastseid kui ka jäigemaid PU-materjale. Eelkatsetest saab järeldada, et ligniini võib otse kasutada kui polüooli PU-materjalide tegemiseks, samas funktsionaliseerides või fraktsioneerides polümeerset ligniini, annab võimaluse paremini kontrollida saadavate PU-de omadusi.

5. KOKKUVÕTE

Poliüretaanid (PU-d) on suur polümeeride perekond, millel on lai valik füüsikalise-keemilisi, mehaanilisi ja struktuurseid omadusi paljudes valdkondades. Tööstuslikult PU-de valmistamiseks kasutatavad polüoolid ja isotsüanaadid on fossiilsetest allikatest pärit kemikaalid. Fossiilse päritoluga kemikaalide kahaneva kättesaadavuse ja keskkonnaaspektide tõttu on hakatud otsima alternatiive fossiilsetele kemikaalidele. Üks võimalik alternatiiv on kasutada lignotsellulooset biomassi, suurimat taastuvressurssi, mis koosneb tselluloosist, hemitselluloosist ja ligniinist. Puidu biorafineerimisel saadav ligniin on aromaadne biopolümeer, mida võib kasutada polüoolina PU-de sünteesis. Biomassi on võimalik töödelda väikesteks platvormkemikaalideks, et neid kasutada juba teadaolevatel viisidel. Alternatiivina on võimalik kasutada biomassi biorafineerimisel saadud makromolekulaarset ligniini otse selliste omadustega nagu seda on võimalik eraldada. Selline lähenemine on muidugi keerulisem, samas kasutades juba looduse poolt loodud struktuuride omadusi funktsionaalsete materjalide loomiseks annab võimaluse luua uusi kasulikke materjale ja muudab biorafineerimise jätkusuutlikumaks konkurentsisis naftakeemiaga.

Käesolevas töös testiti erinevaid keskkonnasõbralikke sünteesiradu tööstusliku hüdrolüüsi ligniini PU-de valmistamiseks. Tsüklilise karbonaadi ja amiini vahelise reaktsiooni PU-de valmistamiseks oli üks alternatiiv, mida testiti. Ligniini funktsionaliseerimine tsükliliseks karbonaadiks on väga atraktiivne vältimaks isotsüanaatide kasutamist, lahustiks on vesi ja kasutatakse CO₂-te PU materjalide valmistamiseks. Makromolekulaarse HSL-i epoksüdeerumine õnnestus, samas edasine tsükliliste karbonaatide saamise etapp CO₂ toimel õnnestus küll väiksema HSL koguse korral, kuid suuremate hulkade juures ei andnud see soovitud tulemusi testitud tingimustel. See andis vajaliku sisendi tingimuste optimeerimiseks edasiseks arenduseks.

HSL funktsionaliseeriti edukalt HDI-ga ja funktsionaliseeritud ligniin saadi polüamiiniks. Hinnati makromolekulaarse HSL-i OH rühmade aktiivsust HDI suhtes. Valmistati väga varieeruvate omadustega PU materjale nii funktsionaliseeritud HSL-ga kui modifitseerimata makromolekulaarse tööstusliku ligniiniga. Tulemused annavad võimaluse arendada meetodeid, kus makromolekulaarset hüdrolüüsi ligniini saab funktsionaliseerida keskkonnasõbralikult PU kiledeks, pinnakateteks, liimideks jm.

6. SUMMARY

Polyurethanes (PU) are a diverse class of polymeric materials that have many different physical and chemical properties. PU precursors, diisocyanates and polyols, are typically petroleum-based chemicals. Because of the shortage of fossil-based resources and environmental problems, it is important to replace nonrenewable petroleum-based chemicals with renewable biomaterials to develop sustainable PUs. Lignocellulosic biomass is the most abundant and renewable resource which contains cellulose, hemicellulose and lignin. Lignin as an aromatic polymer can be extracted from lignocellulosic biomass and be used as polyol in reactions with diisocyanates to synthesize PUs. It is possible to depolymerize biomass into monomers but it is more attractive to use it as macromolecular lignin which has its natural structure. This way is more challenging but it creates different opportunities for making new materials.

In this thesis, various environmentally friendly synthetic routes for the production of industrial hydrolysis lignin PUs were tested. The reaction between cyclic carbonate and amine to produce PUs was one tested alternative synthetic route. Functionalization of lignin to cyclic carbonate is very attractive way to avoid the use of isocyanates, also the solvent is water and CO₂ is used to make PU materials. The epoxidation of macromolecular acid precipitated lignin (APL) was successful, whereas the sequential synthesis to cyclic carbonates under the influence of CO₂ was successful at only small scale, at larger gram scale it did not give the desired results under the tested conditions. This partial success provided the necessary input to research further the conditions for this synthesis route.

APL was successfully functionalized with HDI and the functionalized lignin was converted to polyamine. The activity of the OH groups of macromolecular APL against HDI was evaluated. PU materials with variable properties were prepared with both functionalized APL and unmodified macromolecular industrial lignin. The results provide an opportunity to develop methods in which macromolecular hydrolysis lignin can be functionalized into PU films, coatings, adhesives, and more.

7. KASUTATUD KIRJANDUS

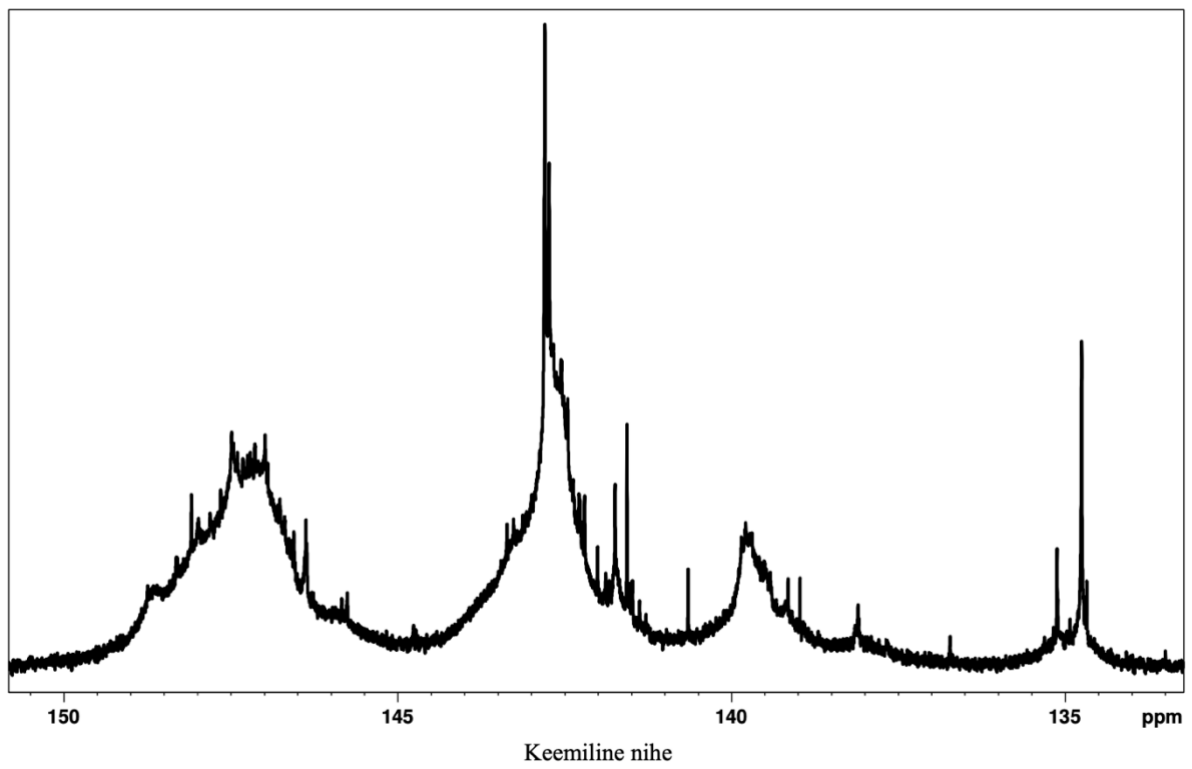
- [1] Sharmin E, Zafar F. Polyurethane: An Introduction. In: Zafar F, editor. Polyurethane, InTech; 2012. <https://doi.org/10.5772/51663>.
- [2] Alinejad M, Henry C, Nikafshar S, Gondaliya A, Bagheri S, Chen N, et al. Lignin-Based Polyurethanes: Opportunities for Bio-Based Foams, Elastomers, Coatings and Adhesives. *Polymers* 2019;11:1202. <https://doi.org/10.3390/polym11071202>.
- [3] Akindoyo JO, Beg MDH, Ghazali S, Islam MR, Jeyaratnam N, Yuvaraj AR. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv* 2016;6:114453–82. <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>.
- [4] Dros AB, Larue O, Reimond A, De Campo F, Pera-Titus M. Hexamethylenediamine (HMDA) from fossil- vs. bio-based routes: an economic and life cycle assessment comparative study. *Green Chem* 2015;17:4760–72. <https://doi.org/10.1039/C5GC01549A>.
- [5] Sonnenschein MF. Polyurethanes: science, technology, markets, and trends. Hoboken, New Jersey: Wiley; 2015.
- [6] Carraher CE. Carraher's polymer chemistry. Tenth edition. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2018.
- [7] Błażek K, Datta J. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2019;49:173–211. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1537741>.
- [8] Rico-García D, Ruiz-Rubio L, Pérez-Alvarez L, Hernández-Olmos SL, Guerrero-Ramírez GL, Vilas-Vilela JL. Lignin-Based Hydrogels: Synthesis and Applications. *Polymers* 2020;12:81. <https://doi.org/10.3390/polym12010081>.
- [9] Chio C, Sain M, Qin W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019;107:232–49. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.008>.
- [10] Karunarathna MS, Smith RC. Valorization of Lignin as a Sustainable Component of Structural Materials and Composites: Advances from 2011 to 2019. *Sustainability* 2020;12:734. <https://doi.org/10.3390/su12020734>.
- [11] Li H, Liang Y, Li P, He C. Conversion of biomass lignin to high-value polyurethane: A review. *Journal of Bioresources and Bioproducts* 2020;5:163–79. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.07.002>.
- [12] Antonino LD, Gouveia JR, de Sousa Júnior RR, Garcia GES, Gobbo LC, Tavares LB, et al. Reactivity of Aliphatic and Phenolic Hydroxyl Groups in Kraft Lignin towards 4,4' MDI. *Molecules* 2021;26:2131. <https://doi.org/10.3390/molecules26082131>.
- [13] Meister JJ. MODIFICATION OF LIGNIN*. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 2002;42:235–89. <https://doi.org/10.1081/MC-120004764>.
- [14] Aro T, Fatehi P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. *ChemSusChem* 2017;10:1861–77. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700082>.
- [15] Vishtal A, Kraslawski A. CHALLENGES IN INDUSTRIAL APPLICATIONS OF TECHNICAL LIGNINS n.d.:22.
- [16] Balakshin MY, Capanema EA, Sulaeva I, Schlee P, Huang Z, Feng M, et al. New Opportunities in the Valorization of Technical Lignins. *ChemSusChem* 2021;14:1016–36. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002553>.
- [17] Duong LD, Nam G-Y, Oh J-S, Park I-K, Luong ND, Yoon H-K, et al. High Molecular-Weight Thermoplastic Polymerization of Kraft Lignin Macromers with Diisocyanate. *BioResources* 2014;9:2359–71. <https://doi.org/10.15376/biores.9.2.2359-2371>.

- [18] Wang Y-Y, Li M, Wyman CE, Cai CM, Ragauskas AJ. Fast Fractionation of Technical Lignins by Organic Cosolvents. *ACS Sustainable Chem Eng* 2018;6:6064–72. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04546>.
- [19] Jääskeläinen A-S, Liitiä T, Mikkelsen A, Tamminen T. Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. *Industrial Crops and Products* 2017;103:51–8. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.039>.
- [20] Ghasemlou M, Daver F, Ivanova EP, Adhikari B. Bio-based routes to synthesize cyclic carbonates and polyamines precursors of non-isocyanate polyurethanes: A review. *European Polymer Journal* 2019;118:668–84. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.032>.
- [21] Suryawanshi Y, Sanap P, Wani V. Advances in the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Polym Bull* 2019;76:3233–46. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2531-7>.
- [22] Cornille A, Auvergne R, Figovsky O, Boutevin B, Caillol S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *European Polymer Journal* 2017;87:535–52. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027>.
- [23] Alassmy YA, Pescarmona PP. The Role of Water Revisited and Enhanced: A Sustainable Catalytic System for the Conversion of CO₂ into Cyclic Carbonates under Mild Conditions. *ChemSusChem* 2019;12:3856–63. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901124>.
- [24] Chen Q, Gao K, Peng C, Xie H, Kent Zhao Z, Bao M. Preparation of lignin/glycerol-based bis(cyclic carbonate) for the synthesis of polyurethanes. *Green Chemistry* 2015;17:4546–51. <https://doi.org/10.1039/C5GC01340B>.
- [25] Tamami B, Sohn S, Wilkes GL. Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks. *Journal of Applied Polymer Science* 2004;92:883–91. <https://doi.org/10.1002/app.20049>.
- [26] Fleischer M, Blattmann H, Mülhaupt R. Glycerol-, pentaerythritol- and trimethylolpropane-based polyurethanes and their cellulose carbonate composites prepared via the non-isocyanate route with catalytic carbon dioxide fixation. *Green Chem* 2013;15:934–42. <https://doi.org/10.1039/C3GC00078H>.
- [27] Bähr M, Bitto A, Mülhaupt R. Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes. *Green Chem* 2012;14:1447–54. <https://doi.org/10.1039/C2GC35099H>.
- [28] Kathalewar M, Sabnis A, D’Mello D. Isocyanate free polyurethanes from new CNSL based bis-cyclic carbonate and its application in coatings. *European Polymer Journal* 2014;57:99–108. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.008>.
- [29] Biswas A, Sharma BK, Doll KM, Erhan SZ, Willett JL, Cheng HN. Synthesis of an Amine–Oleate Derivative Using an Ionic Liquid Catalyst. *J Agric Food Chem* 2009;57:8136–41. <https://doi.org/10.1021/jf901401s>.
- [30] Zhao H-P, Zhang J-F, Susan Sun X, Hua DH. Syntheses and properties of cross-linked polymers from functionalized triglycerides. *Journal of Applied Polymer Science* 2008;110:647–56. <https://doi.org/10.1002/app.28711>.
- [31] Cok B, Tsiropoulos I, Roes AL, Patel MK. Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2014;8:16–29. <https://doi.org/10.1002/bbb.1427>.
- [32] Pelckmans M, Renders T, Vyver SV de, Sels BF. Bio-based amines through sustainable heterogeneous catalysis. *Green Chem* 2017;19:5303–31. <https://doi.org/10.1039/C7GC02299A>.
- [33] Kaga H, Miura M, Orito K. A facile procedure for synthesis of capsaicin. *J Org Chem* 1989;54:3477–8. <https://doi.org/10.1021/jo00275a040>.

- [34] Darroman E, Bonnot L, Auvergne R, Boutevin B, Caillol S. New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2015;117:178–89. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400248>.
- [35] Borrero-López AM, Valencia C, Franco JM. Rheology of lignin-based chemical oleogels prepared using diisocyanate crosslinkers: Effect of the diisocyanate and curing kinetics. *European Polymer Journal* 2017;89:311–23. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.020>.
- [36] Sanchez-Adsuar MS, Papon E, Villenave J-J. Influence of the prepolymerization on the properties of thermoplastic polyurethane elastomers. Part I. Prepolymer characterization. *J Appl Polym Sci* 2000;76:1596–601. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000606\)76:10<1596::AID-APP15>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000606)76:10<1596::AID-APP15>3.0.CO;2-U).
- [37] Meng X, Crestini C, Ben H, Hao N, Pu Y, Ragauskas AJ, et al. Determination of hydroxyl groups in biorefinery resources via quantitative ³¹P NMR spectroscopy. *Nat Protoc* 2019;14:2627–47. <https://doi.org/10.1038/s41596-019-0191-1>.
- [38] Ji WJ, Song W, Zheng YY, He XZ. Improvement of Method for Determination of Isocyanate Group Content in Polyurethane Prepolymer. *AMM* 2013;303–306:2533–6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.303-306.2533>.
- [39] de Lima V, da Silva Pelissoli N, Dullius J, Ligabue R, Einloft S. Kinetic study of polyurethane synthesis using different catalytic systems of Fe, Cu, Sn, and Cr. *J Appl Polym Sci* 2010;115:1797–802. <https://doi.org/10.1002/app.31298>.

8. LISAD

Lisa 1. HSL-i ^{31}P TMR spekter.



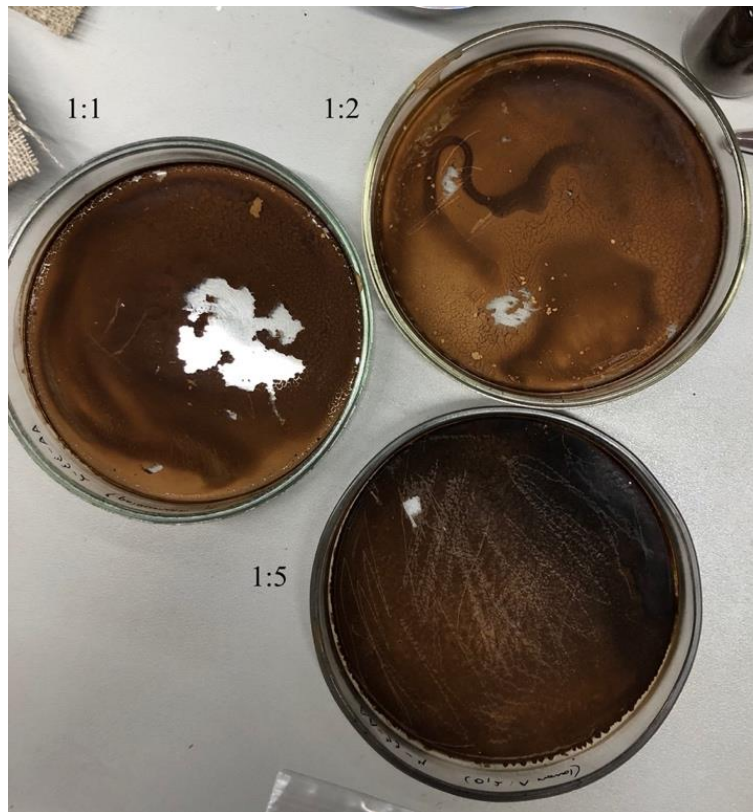
Lisa 2. Ligniini-polüamiinist ja HDI/HD-110 prepolümeerist (HD-110:HDI moolsuhe 1:1,13) sünteesitud PU-materjal.



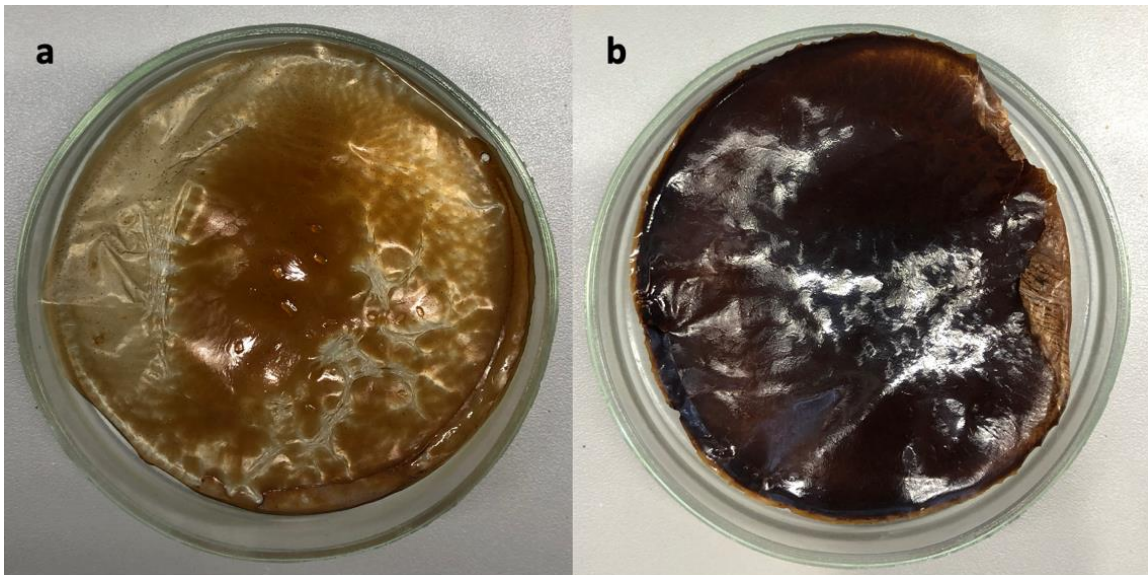
Lisa 3. Ligniini-polüamiinist ja HDI/HD-110 prepolümeerist (HD-110:HDI moolsuhe 1:3,38) sünteesitud PU-materjal.



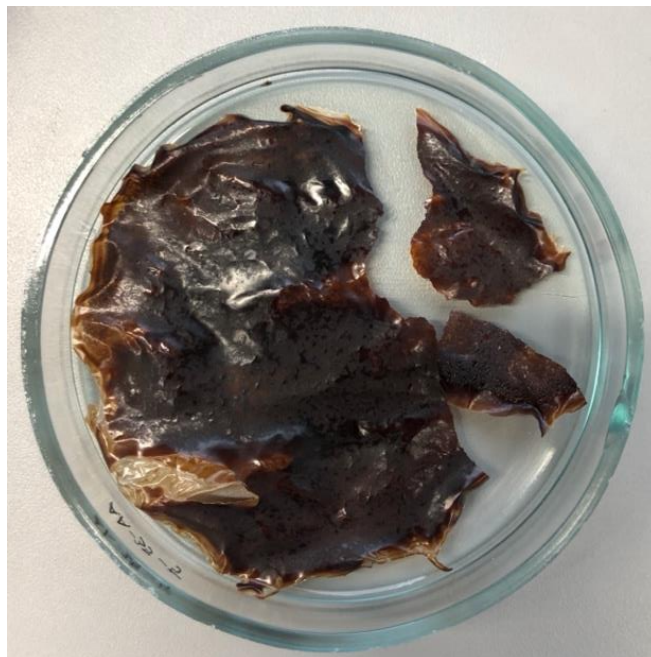
Lisa 4. Ligniini-polüamiinist ja HDI/HD-110 prepolümeerist sünteesitud kolm erinevat PU-materjali: 1:1, 1:2 ja 1:5 ligniini-polüamiini:HDI/HD-110 prepolümeeri moolsuhetes.



Lisa 5. Fraktsioneeritud HSL-st sünteesitud PU-materjalid, kus pildil a on fraktsioneeritud HSL ja HDI/HD-110 prepolümeeri massisuhe 1:6,67 ja pildil b on fraktsioneeritud HSL ja HDI/HD-110 prepolümeeri massisuhe 1:2.



Lisa 6. HSL-st sünteesitud PU-materjal, kus HSL-i ja HDI/HD-110 prepolümeeri massisuhe oli 1:2.



9. LIHTLITSENTS

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Anete Aunbaum,

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose: **Tsükliliste karbonaat- ja amiinligniinprepolümeeride süntees poliüuretaanide valmistamiseks**, mille juhendajad on Siim Salmar ja Kaspar Uuselu, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

1. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **26.05.2024** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Anete Aunbaum

26.05.2022