



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

**ERAF projekta Nr. 1.1.1.1/16/A/042 “Bērza mizas pārstrāde ekoloģiskos šķiedru biokompozītos un produktos ar augstu pievienoto vērtību”**

**Atskaite par veiktajām darbībām pārskata periodā 01.05.2018.-31.07.2018.**

Pārskata periodā pēc laika grafika tika īstenotas sekojošas aktivitātes:

- Turpinās iepriekš uzsāktā 1.2. aktivitāte “Pildvielas ķīmiskā sastāva izpēte atkarībā no priekšapstrādes parametriem”;
- Turpinās 1.3. aktivitāte “Pildvielas lignocelulozes un furfurola iegūšanas optimālo parametru izpēte”;
- Turpinās 2. aktivitāte “Ekoloģiskas saistvielas iegūšana no depolimerizētas izekstraģētas tāss”;
- Turpinās 3.2. aktivitāte “Šķiedru biokompozītu iegūšanas optimālo parametru izvēle atkarībā no izejvielas”.
- Turpinās 5.1. aktivitāte „Publikāciju izstrāde iesniegšanai Web of Science vai SCOPUS datubāzēs”

Dotā laika perioda **mērķis** bija turpināt 1.1. aktivitātes rezultātā iegūtās pildvielas ķīmiskā sastāva izpēti atkarībā no priekšapstrādes procesa parametriem (1.2.akt.), kā arī kopējo pildvielas un furfurola iegūšanas optimālo parametru izvēli (1.3. akt.), izmantojot pilno faktoru eksperimentālo darba plānu. Tāpat tika realizēta biokompozītu iegūšanas optimālo parametru izpēti atkarībā no izejvielas (3.2.akt.) – šajā etapā bērza lūksnes-koksnes maisījuma (2.prototips), balstoties uz iepriekš izstrādātajiem optimālajiem parametriem, kā pildvielu izmantojot bērza skaidas (1.prototips). Turpinās ekoloģiskas saistvielas iegūšana (2.akt.), lai varētu izstrādāt sākotnējos tehnoloģiskos parametrus un iegūt biokompozīta prototipu kā pildvielu izmantojot bērza lūksnes-koksnes maisījumu (3.2. akt.). Kā arī paralēli tiek testēta bērza tāss frakcionālā sastāva un depolimerizācijas aģenta ietekme uz iegūto biokompozītu īpašībām. Iesākta ir izejvielas sagatavošana 3.2. aktivitātes ietvaros, lai iegūtu biokompozīta prototipu un optimālos parametrus (3.prototips), kā pildvielu izmantojot 1.1. aktivitātē iegūto lignocelulozi. Turpinās arī publikāciju izstrāde iesniegšanai, konferencēs, kā arī Web of Science vai SCOPUS datubāzēs.

**1. aktivitāte “Pildvielas priekšapstrāde ar hemiceluložu konversiju furfurolā”**

Dotās aktivitātes **mērķis** ir iegūt piemērotu lignocelulozi kā pildvielu no bērza lūksnes-koksnes maisījuma pēc tā hemiceluložu konversijas furfurolā priekš projekta 3. aktivitātes.

Šajā pārskata periodā **1.2. aktivitātes** ietvaros ir izpētīta hidrolīzes procesa parametru ietekme uz pildvielas ķīmisko sastāvu pēc furfurola iegūšanas. Mainīgo hidrolīzes procesa parametru robežvērtības apkopotas 1. tabulā. Šādas hidrolīzes procesa parametra vērtības izvēlētas ņemot vērā iepriekšējo eksperimentu laikā iegūtos rezultātus kā arī lai varētu izmantot datus

optimālo hidrolīzes parametru noteikšanai pildvielas un furfurola vienlaicīgai iegūšanai. Savukārt hidrolīzes procesa laiks bija konstants – 40 min. Pildvielas ķīmiskais sastāvs noteikts balstoties uz NREL/TP-510-42618 standarta vadlīnijām, kura sevī ietver biomasā esošo strukturālo ogļhidrātu, to destrukcijas produktu un acetilgrupu noteikšanu un kvantificēšanu, izmantojot augstas izšķirtspējas šķidrums hromatogrāfijas metodi (HPLC). Šie dati apkopoti 2. tabulā.

1.Tabula

Izvēlētās hidrolīzes procesa parametru robežvērtības

Mitrums	Temperatūra	Katalizatora koncentrācija	Katalizatora daudzums	Tvaika ātrums
X1	X2	X3	X4	X5
23 ± 3%	170 ± 5°C	14 ± 2%	7 ± 1%	180 ± 30 mL/min

Kā redzams no eksperimentāli iegūtajiem datiem (sk. 2. tabulu), tad pildvielas/lignocelulozes (LC) iznākums pēc furfurola iegūšanas posma svārstās no 73,7 līdz 81,5%, rēķinot no absolūti sasusas masas (a.s.m.). Šāds bērza lūksnes sākotnējās masas zudums ir skaidrojams ar faktu, ka lielākajā daļā eksperimentu gadījumos no bērza lūksnes hidrolīzes procesa laikā ir nošķeltas gandrīz visas acetilgrupas (0,0-0,3%, rēķinot no a.s.m.) un visi C5 polisaharīdi (ksiloze 0,0-0,8%, rēķinot no a.s.m., bet arabinoze LC atlikumā vispār neuzrādījās). Tādējādi varam apgalvot, ka hidrolīzes procesa laikā ir notikusi pilnīga bērza lūksnes pentožu dehidratācija. Pārējo LC daļu veido skābē nešķīstošie savienojumi (pārsvarā lignīns), celuloze (šajā gadījumā izteikta kā glikoze), pelni un tādi C6 monosaharīdi kā galaktoze un mannoze. Vislielāko daļu LC atlikumā aizņem tieši skābē nešķīstošie savienojumi (40,8-51,2%, rēķinot no a.s.m.) un glikoze (16,6-27,4%, rēķinot no a.s.m.). Kā redzams 2. tabulā tad viszemākais celulozes un vislielākais nešķīstošās daļas daudzums ir sasniedzams pie hidrolīzes procesa temperatūras 180°C (sk. 20-to eksperimentu 2. tabulā). Līdzīgas sakarības novērojamas arī pie hidrolīzes temperatūras 175°C. Tikai šajā gadījumā celulozes daļa ir lielāka, bet skābē nešķīstošā ir mazāka LC atlikumā.

Paralēli **1.2. aktivitātei** tika turpināta arī **1.3. aktivitāte**, kas sevī ietver pildvielas un furfurola iegūšanas optimālo parametru izvēli. Optimālie hidrolīzes procesa parametru robežas furfurola iegūšanai tika atspoguļotas iepriekšējā pārskatā, bet šajā pārskatā meklēti optimālie hidrolīzes procesa parametri pildvielas iegūšanai. Viens no svarīgākajiem pildvielas parametriem biokompozītu izgatavošanai ir celulozes daudzums pildvielā. Tādēļ šajā reizē optimālo hidrolīzes procesa parametru izvēle balstīta tieši uz glikozes daudzuma izmaiņām LC. Lai noteiktu optimālos hidrolīzes procesa parametrus, 2. tabulā ietvertie glikozes iznākumi apstrādāti ar eksperimentu plānošanas datorprogrammu MODDE 7.0. Datu apstrādei par pamatu ņemts CCC (*central composite circumscribed*) tipa plāns, kas satur locekļus, kuri parāda faktoru lineāros efektus, savstarpējās mijiedarbības un kvadrātiskos efektus (sk. 1. att.).

Kā redzams no matemātiski iegūtajiem datiem (sk. 1. att.), tad optimālais izejvielas sākotnējais mitrums, kas ļauj saglabāt visvairāk celulozi LC atlikumā, ir robežās no 22,5 līdz 24,5%. Apskatot katalizatora daudzuma un hidrolīzes procesa temperatūras ietekmi uz glikozes daudzumu LC atlikumā, var secināt, ka abi šie parametri ir jāsamazina. Proti, efektīvākais katalizatora daudzums ir 6%, rēķinot uz a.s.m., bet temperatūra 166°C. Savukārt, ja tiek samazināts

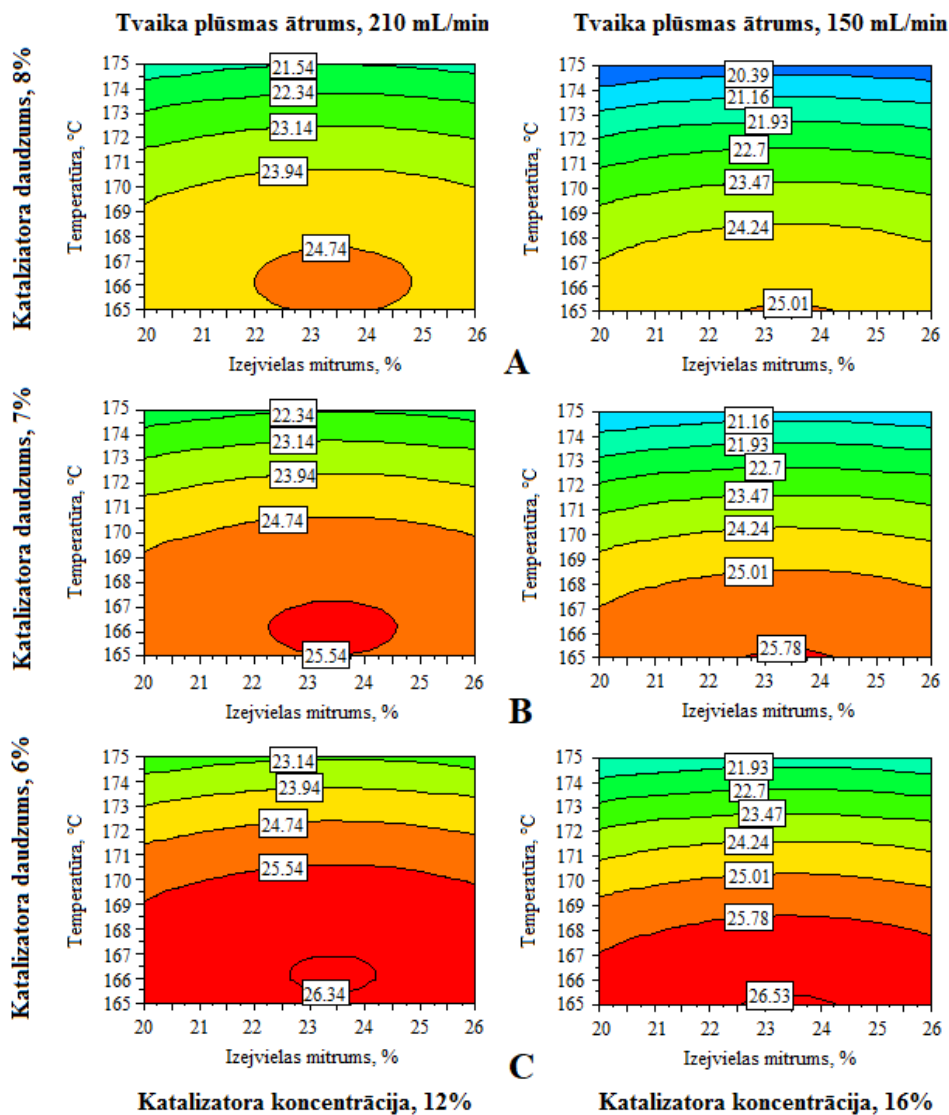
tvaika plūsmas ātrums no 210 līdz 150 mL/min un palielināta izmantotā katalizatora koncentrācija no 12 līdz 16%, tad iespējams panākt vēl augstāku celulozes saturu LC atlikumā.

2.Tabula

Hidrolīzes procesa parametru ietekme uz pildvielas/lignocelulozes ķīmisko sastāvu

Nr.p.k.	Izejmateriāla mitrums, %	Temperatūra, °C	Katalizatora konc., %	Katalizatora daudz., %	Apstrādes laiks, min	Tvaika plūsmas ātrums, mL/min	Lignocelulozes iznākums, % no a.s.m.	Komponentu daudzums LC atlikumā, % no a.s.m.								
								Nesāļstošais atlikums	Acetilgrupas	Glikoze	Ksiloze	Galaktoze	Mannoze	Skudrskābe	Levulīnskābe	Pelni
1	20	165	12	6	40	210	80,15	42,45	0,34	24,67	0,57	0,52	0,78	0,98	0,67	4,62
2	26	165	12	6	40	150	79,83	43,16	0,00	24,60	0,31	0,23	0,74	0,80	0,64	5,36
3	20	175	12	6	40	150	77,75	45,42	0,00	21,47	0,31	0,29	0,31	0,91	0,67	5,12
4	26	175	12	6	40	210	77,79	45,04	0,00	21,76	0,13	0,18	0,66	1,41	1,13	5,36
5	20	165	16	6	40	150	81,52	44,35	0,61	26,55	0,81	0,18	0,71	0,96	0,91	5,23
6	26	165	16	6	40	210	79,23	43,18	0,00	25,94	0,62	0,45	0,69	0,72	0,93	4,63
7	20	175	16	6	40	210	78,63	46,34	0,00	20,53	0,22	0,30	0,66	0,73	0,68	4,49
8	26	175	16	6	40	150	77,44	45,15	0,00	21,35	0,15	0,30	0,55	0,84	1,06	5,18
9	20	165	12	8	40	150	78,98	43,36	0,00	23,93	0,36	0,38	0,52	0,94	0,95	4,77
10	26	165	12	8	40	210	77,86	42,24	0,00	24,97	0,21	0,00	0,69	1,08	0,68	5,17
11	20	175	12	8	40	210	77,29	45,31	0,00	21,39	0,00	0,33	0,71	0,96	0,71	5,39
12	26	175	12	8	40	150	75,21	44,17	0,00	19,60	0,00	0,57	0,63	0,93	1,35	5,66
13	20	165	16	8	40	180	79,37	42,78	0,00	24,27	0,14	0,00	0,67	1,16	1,53	5,27
14	26	165	16	8	40	150	81,14	43,68	0,00	25,18	0,27	0,28	0,64	0,86	0,68	5,73
15	20	175	16	8	40	150	78,58	47,53	0,00	19,51	0,00	0,46	0,66	1,10	0,82	5,73
16	26	175	16	8	40	210	75,57	45,02	0,00	19,79	0,00	0,41	0,68	1,35	1,49	5,87
17	17	170	14	7	40	180	78,66	44,67	0,00	22,76	0,20	0,39	0,73	0,85	1,15	6,16
18	29	170	14	7	40	180	80,07	45,16	0,00	23,50	0,17	0,42	0,76	1,43	0,88	5,36
19	23	160	14	7	40	180	81,27	46,81	0,00	26,20	0,20	0,55	0,75	1,15	0,84	5,64
20	23	180	14	7	40	180	79,52	51,20	0,00	16,63	0,00	0,00	0,74	1,05	0,92	5,36
21	23	170	10	7	40	180	77,75	44,00	0,00	25,58	0,11	0,38	0,83	1,20	1,94	5,52
22	23	170	18	7	40	180	78,00	44,67	0,00	22,83	0,22	0,43	0,69	1,18	0,83	4,62
23	23	170	14	5	40	180	80,41	44,00	0,00	27,43	0,49	0,46	0,70	0,95	0,95	5,26
24	23	170	14	9	40	180	75,32	43,60	0,00	22,35	0,00	0,40	0,64	1,07	0,72	4,87
25	23	170	14	7	40	120	78,68	45,13	0,00	23,88	0,40	0,32	0,39	1,05	0,99	5,50
26	23	170	14	7	40	240	78,52	43,86	0,00	24,40	0,42	0,47	0,42	1,33	0,98	4,87
27	23	170	14	7	40	180	73,73	40,76	0,00	24,81	0,34	0,44	0,71	1,19	0,92	5,00

Kā redzams no visiem 1. att. rezultātiem, glikozes maksimumi ir sasniegti gan faktortelpas robežās, gan ārpus faktortelpas robežām. Ar to ir pierādīts, ka optimālie LC iegūšanas procesa parametri ir robežās: izejmateriāla mitrums 22-24%, katalizatora koncentrācija 16%, katalizatora daudzums 6% no a.s.m., procesa temperatūra 165-167°C, tvaika plūsmas ātrums reakcijas zonā 150 mL/min. Optimālie LC iegūšanas procesa parametri ir ļoti tuvu furfurola optimāliem iegūšanas procesa parametriem, kas ir: katalizatora koncentrācija 10-13%, katalizatora daudzums 6,7-7,1%, rēķinot uz a.s.m., procesa temperatūra 163-168°C. Tas nozīmē, ka celulozi ir iespējams saglabāt nesagrautu arī pie optimālajiem furfurola iegūšanas procesa parametriem, kas parāda potenciālu kopīgai furfurola un biokompozītu iegūšanas tehnoloģijai.



- 1.att.** Glikozes iznākums % no a.s.m., atkarībā no hidrolīzes procesa parametriem:
- A) pie katalizatora daudzuma 8%, tvaika plūsmas ātruma 210 un 150 mL/min;
  - B) pie katalizatora daudzuma 7%, tvaika plūsmas ātruma 210 un 150 mL/min;
  - C) pie katalizatora daudzuma 6%, tvaika plūsmas ātruma 210 un 150 mL/min;

Bet, lai pilnīgi spriestu par 1.3. aktivitātē iegūtajiem optimālajiem hidrolīzes procesa parametriem, ir nepieciešams izpētīt papildus hidrolīzes procesā iegūtās LC/pildvielas ķīmisko sastāvu, nosakot tajā celulozes iznākumu pēc Kiršnera-Hofera metodes un polimerizācijas pakāpi. Kā arī veikt nepieciešamos eksperimentus iegūstot plātnes, kur kā izejviela izmantota LC un izdarīt nepieciešamās korekcijas hidrolīzes eksperimentos, lai uzlabotu mehāniskās īpašības plātnēm.

## 2. aktivitāte “Ekoloģiskas saistvielas iegūšana no depolimerizētas izekstraģētas tāss”

Dotās aktivitātes **mērķis** ir bērza tāss suberīna hidrolītiskā depolimerizācija un tās primāro produktu analīze. Tika pētīts bio-kompozītu saistvielas raksturlielumi, atkarībā no frakcionālā sastāva un depolimerizācijas aģenta, lai varētu pilnvērtīgi veikt pētījumu par saistvielas izmaiņām atkarībā no depolimerizācijas vides. Rezultātā tiks izstrādāti optimālie parametri ekoloģiskas saistvielas iegūšanai no depolimerizētas izekstraģētas tāss. Iegūtā saistviela tiks izmantota lai izstrādātu 3 šķiedru bio-kompozītu prototipus, un lai pārbaudītu, vai tie kvalificējas kā mitrumizturīgas plātnes pēc EN 1087-1.

Iepriekšējo periodu pētniecisko eksperimentu uzmanība bija vērsta arī uz suberīnskābes saturošās saistvielas iegūšanu atkarībā no frakcionālā sastāva un depolimerizācijas aģenta (NaOH un KOH), saistvielas iegūšanas metodikas pilnveidošanu, kā arī saistvielas īpašību raksturošanu, ņemot vērā iepriekšējos eksperimentos iegūto pieredzi ar saistvielas iegūšanu ūdens vidē. Tādēļ šajā atskaitē ir pabeigti šie pētījumi un noteikti pagaidu optimālie apstākļi, lai iegūtu saistvielu biokompozītu iegūšanai pie jau zināmiem parametriem 3.2. aktivitātes nepieciešamībai.

### **KOH un NaOH vidē suberīnskābes saturošās saistvielas iegūšana un raksturošana**

Iepriekšējā pārskata periodā tika secināts, ka ūdenī iegūtā saistviela uz plātņu īpašībām atstāj vispozitīvāko iespaidu. Tika iegūta saistviela ūdens vidē, mainot frakcionālo sastāvu un depolimerizācijas aģentu – KOH un NaOH. Kā arī ar NaOH depolimerizētās saistvielas iegūtie biokompozīti raksturojās ar labām mehāniskajām īpašībām un mitrumizturību, taču tie bija ar paaugstinātu blīvumu –  $880 \text{ kg/m}^3$  (18.D.p.), kas minams kā trūkums, tādēļ turpmāk izvēlējamies veikt eksperimentus ar KOH kā depolimerizācijas aģentu. Izejvielas frakcionālā sastāva pētījumu pabeigšanai pietrūka dažas references par plātņu īpašībām, kā arī bija jāizmēģina vēl lielāka izejvielas frakcija (4,0-8,0 mm), lai pilnībā varētu izdarīt secinājumus par tās ietekmi uz saistvielas un plātņu īpašībām. Šajā atskaites periodā tas ir paveikts un apkopots 3. tabulā.

Redzams, ka izekstraģētas bērza tāss frakcionālā sastāva palielināšanās nedaudz pazemina saistvielas skābes skaitli no 49,2 mg KOH/g 0,5-2,0 frakcijas gadījumā līdz 38,4 mg KOH/g 4,0-8,0 mm frakcijas gadījumā, taču, palielinot presēšanas apstākļus (presēšanas laiku un temperatūru), izdevās iegūt biokompozītus ar lieliskām īpašībām, kas atbilst EN 312 P3 standartam – kokskaidu plātnes, kas paredzētas lietot mitros apstākļos. Tas nozīmē, ka izejvielas frakcionālā sastāva ietekme ir neliela. Tā ir vērā ņemama priekšrocība, ja domā par procesa mērogošanu, kas ir nākamais solis pēc šī projekta realizācijas.

3.Tabula

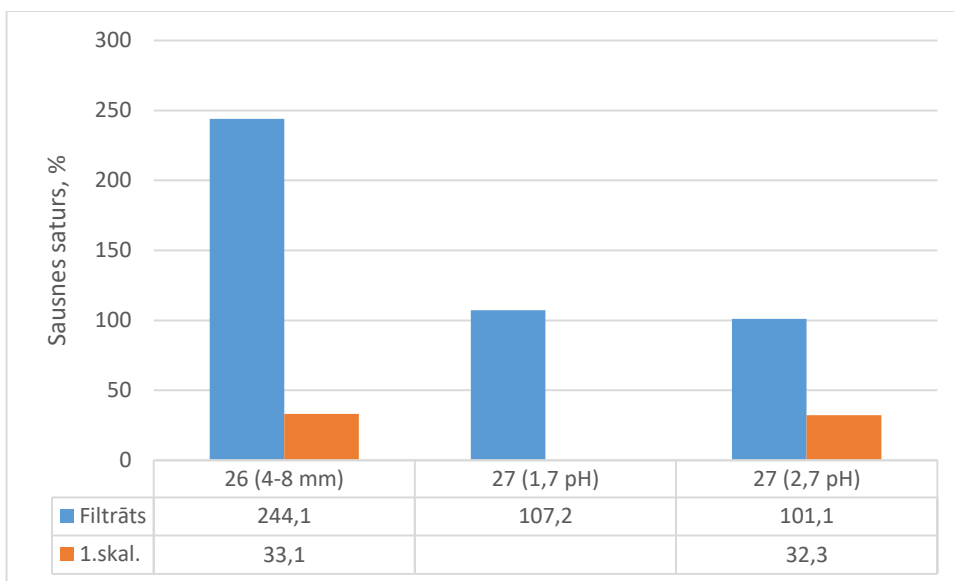
Suberīnskābes saturošo saistvielu un no tām iegūto plātņu raksturlielumi

Saistvielas paraugs	Depolimerizācija ar 3% sārma ūdens šķīdumu 80°C 1h					Plātnes (21% saistv, T=226°C, τ=4'30"; p=2,0+1,8+0,6 MPa)		
	Mainīgie	Iznākums, % a.s.m.	Šķīdība dimetil- sulfoksīdā, %	Epoksi- grupu saturs, %	Skābes skaitlis, mg KOH/g	Blīvums kg/m <sup>3</sup>	Uzbr. biezumā, %	MOR, MPa
18. D.p.	<i>NaOH</i> 0,5-2,0 mm	99,9	75,2	3,7	85,4	880	11,3	17,1
25. D.p.	<i>NaOH</i> 1,0-4,0 mm	99,9	76,7	0,6	79,4	860	15,7	14,4
21. D.p.	<i>KOH</i> 0,5-2,0 mm	94,4	40,8	2,4	49,2	749	7,0	14,9
24. D.p.	<i>KOH</i> 1,0-4,0 mm	99,9	49,6	3,7	48,0	856	10,7	19,4
22. D.p.	<i>KOH</i> 2,0-4,0 mm	99,9	40,9	3,2	43,6	761	13,5	13,1
		Palielinot spiedienu presēšanas laiku 5 min				852	14,1	15,8
		Palielinot temperatūru 230°C				854	13,9	19,6
26. D.p.	<i>KOH</i> 4,0-8,0 mm	100,0	48,2	2,4	38,4	851	14,1	17,2
<b>EN 312 P3 prasības</b>						<b>≤ 850</b>	<b>≤ 17</b>	<b>≥ 15</b>

Šie vēl nav galējie optimālie apstākļi, jo tiks veikti pētījumi par skalošanas nepieciešamības, sārma koncentrācijas, depolimerizācijas ilguma un paskābināšanas pH ietekmi uz saistvielas un no tās iegūto plātņu īpašībām, kas iespējams var izmainīt ekoloģiskas saistvielas prototipa iegūšanas apstākļus.

#### Saistvielas izskalošanas ietekme uz pašas saistvielas un no tās iegūto biokompozītu īpašībām.

Iepriekšējā periodā tika secināts, ka, lai izskalotu suberīnskābes līdz pH=3, pietiek ar 2 skalošanas reizēm. Savukārt, skalojot suberīnskābes, kas iegūtas no izejvielas ar frakcionālo sastāvu 4-8mm, pietika ar vienu reizi, lai sasniegtu pH=3 (sk. 2.att.).



**2.att.** Saistvielas iegūšanas filtrāta un skalošanas ūdeņu sausnes saturs atkarībā no frakcionālā sastāva un skalošanas.

Tas gan izskaidrojams ar to, ka izejvielas virsmas laukums ir mazāks, kā arī iepriekš secinātais, ka lielāka frakcionālā sastāva gadījumā suberīnskābes nesadalās pilnīgi, kā rezultātā tās arī vieglāk izskalojās, par ko liecina arī filtrāta augstais kopējais sausnes saturs. Tādēļ ienāca prātā pārbaudīt saistvielas skalošanas nepieciešamību kā tādu, jo, balstoties uz mūsu iepriekšējiem pētījumiem, skalošanas ūdenī esošie cukuri arī piedalās kā saistviela biokompozītu iegūšanas procesā. Tādēļ tika veikts eksperiments, kurā saistviela sagatavota pēc iepriekš izstrādātās metodikas, taču pirms suberīnskābju suspensijas filtrēšanas saistviela tika sadalīta 2 daļās. Viena daļa netika skalota vispār – tikai nofiltrēta (pH 1,7), savukārt otru daļu izskaloja 1 reizi (pH 2,7). Sausnes saturs filtrātā un skalošanas ūdeņos redzams 2.att., savukārt iegūtās saistvielas un biokompozītu īpašības 4. tabulā.

4.Tabula

Suberīnskābes saturošo saistvielu raksturlielumi

Saistvielas paraugs	Depolimerizācija ar 3% sārma ūdens šķīdumu 80°C 1h					Plātnes (21% saistv, T=230°C, τ=5'; p=2,0+1,8+0,6 MPa)		
	Mainīgie	Iznākums, % a.s.m.	Šķīdība dimetil- sulfoksīdā, %	Epoksi- grupu saturs, %	Skābes skaitlis, mg KOH/g	Blīvums kg/m <sup>3</sup>	Uzbr. biezumā, %	MOR, MPa
27. D.p. pH=1,7 neskalots	<i>pH=1,7 neskalots</i>	110	53,9	1,4	44,1	862	12,1	16,6
27. D.p. pH=2,7 1.reizi skalots	<i>pH=2,7 1.reizi skalots</i>	99,9	53,6	1,4	42,7	866	12,0	17,3
<b>EN 312 P3 prasības</b>						<b>≤ 850</b>	<b>≤ 17</b>	<b>≥ 15</b>

Iegūtais 110% iznākums pie neskalotas saistvielas izskaidrojams ar to, ka tajā vēl ir palikuši KNO<sub>3</sub> sāļi (sk. 2.att), kas veido šo palielināto iznākumu. Saistvielas raksturlielumi īpašas atšķirības neuzrāda. Savukārt biokompozītu fizikālās un mehāniskās īpašības uzrāda līdzvērtīgas īpašības kā līdz pH 3 izskalojai saistvielai, ja neskaita iegūto plātņu blīvumu, kas ir nedaudz paaugstināts, iespējams dēļ tā, ka sastāvā ir KNO<sub>3</sub> sāļi, kas nav pilnībā izskalojušies. Iegūtie rezultāti dod vēl vienu priekšrocību suberīnskābju saistvielas iegūšanas procesam, jo fakts, ka tajās palikušie KNO<sub>3</sub> sāļi netraucē iegūto plātņu īpašībām krietni ļauj samazināt procesa ūdens daudzumu, kas vienmēr ir nozīmīgs lielums tehnoloģijas kontekstā, jo pēc tam jādoma, ko ar šo ūdeni iesākt pēc procesa realizācijas.

### Saistvielas ķīmiskais sastāvs

Šajā pārskata periodā veicām pārbaudi, vai var noteikt saistvielas ķīmisko sastāvu, balstoties uz NREL/TP-510-42618 analītiskā standarta vadlīnijām. Šī metode ietver biomasā esošo strukturālo ogļhidrātu, to destrukcijas produktu un acetilgrupu noteikšanu un kvantificēšanu, izmantojot augstas izšķirtspējas šķidrums hromatogrāfijas metodi (HPLC).

### 5.Tabula

Izejvielu un saistvielas ķīmiskais sastāvs, % abs.s.m.			
Savienojums	DMSO** neizšķīdušais 25.D.p. saistvielas atlikums	Ekstr. Bērza tāss	Izejas bērza tāss
Ogļhidrāti:			
Glikoze	16,28	2,67 ± 0,28	2,46 ± 0,19
Ksiloze	14,63	1,71 ± 0,30	1,29 ± 0,15
Galaktoze	1,31	0,91 ± 0,18	0,54 ± 0,02
Arabinoze	2,45	2,45 ± 0,09	1,62 ± 0,05
Mannoze	0,42	0,94 ± 0,14	0,70 ± 0,05
Skābē nešķīstošais atlikums	62,51	87,39 ± 0,66	88,32 ± 0,49
Acetilgrupas*	0,00	0,73 ± 0,09	0,55 ± 0,01
Skudrskābe	2,68	3,20 ± 0,22	2,67 ± 0,07
<b>Kopā:</b>	<b>100,3</b>	<b>100,0</b>	<b>98,15</b>

\* Aprēķinātas no etiķskābes daudzuma

\*\* DMSO – Dimetilsulfoksīds – izšķīda 76,7%

Kā redzams 5. tabulā, tad suberīnskābju ķīmisko sastāvu var noteikt arī izmantojot iepriekšminēto metodi, kur skaidri parādās, ka, neskatoties uz to, ka depolimerizācijas ar sārnu laikā tiek hidrolizēti cukuri, mums saistvielas sastāvā ir palicis ligno-ogļhidrātu komplekss, jo pēc izšķīdināšanas dimetilsulfoksīdā (izšķīda 76,7%), atlikumā, kas sastādīja 23,3% palicis ap 35,1 % ogļhidrātu, taču pārējo sastāda skābē nešķīstošais atlikums, kas ir lignīns + DMSO neizšķīdušās suberīnskābes.

Tagad, kad ir noteikti sākotnējie optimālie apstākļi un mainīgie lielumi samazināti līdz minimumam, varēsim turpmākos pārskata periodos pievērsties galveno parametru izmaiņu



ietekmei uz saistvielas un iegūto biokompozītu raksturlielumiem. Lai to realizētu, veiksīm pilno faktoru eksperimentu plānu pie sekojošiem apstākļiem (apstrādes laiks –  $1\pm 0,5$  stundas, pēc paskābināšanas vides pH  $2\pm 1$ , sārma koncentrācija  $3\pm 1\%$  kā arī iegūšanas vide un izejmateriāla daļiņu lielums).

Ņemot vērā to, ka ne vienmēr būs pieejama ekstragēta bērza tāss, jo ekstraktvielas ir vairāk nišas produkts, nākamajā pārskata periodā apskatīs iespēju iegūt saistvielu no neekstragētas bērza tāss. Tādā veidā saistvielas sastāvā būs arī ekstraktvielas, kuru ietekme uz iegūto plātņu īpašībām līdz šim nav pētīta.

### 3. aktivitāte “Mitrumizturīgo šķiedru bio-kompozītu iegūšana”.

Dotās aktivitātes **mērķis** ir izstrādāt optimālos parametrus šķiedru bio-kompozītu iegūšanai, kur kā saistviela tiek izmantotas depolimerizētas un izgulsnētas Suberīnskābes, bet kā pildvielas – bērza skaidas, bērza mizas lūksne un tās lignoceluloze. Rezultātā ar katru no pildvielām tiks izstrādāti 3 šķiedru bio-kompozītu prototipi, lai pārbaudītu, vai tie kvalificējas kā mitrumizturīgas plātnes pēc standarta EN 1087-1. Ar šķiedru bio-kompozītiem tiek domāts kokskaidu plātnes, kuru iegūšanai izejvielas nāk no pirmajām divām projekta aktivitātēm (saistviela no WP2 un pildvielas no WP1).

Šajā pārskata periodā pēc laika grafika tika turpināta **3.2. aktivitāte** “Šķiedru biokompozītu iegūšanas optimālo parametru izvēle atkarībā no izejvielas”. Visi darbi tika sadalīti šādās apakšaktivitātēs: 1) plātņu iegūšanas parametru optimizācija pēc stāvā kāpuma metodes; 2) pildvielas frakcionālā sastāva ietekme; 3) plātņu mitrumizturības pārbaude; 4) plātņu presēšana no bērza lūksnes lignocelulozes pildvielas; 5) plātņu presēšana ar saistvielu no neekstragētās bērza tāss.

Turpinot plātņu izpēti ar bērza skaidu pildvielu, maksimālo īpašību sasniegšanai veica plātņu iegūšanas parametru optimizāciju pēc stāvā kāpuma metodes, kas paredz būtiski ietekmējošo parametru apgabala sašaurināšanu. Veicot optimizāciju, pildvielas frakcija bija 0,4-2,0 mm, bet plātņu iegūšanas mainīgie parametri bija:  $S=20-25\%$ ,  $T=220-230^{\circ}\text{C}$  un  $t=4-6$  min. Maksimālais presēšanas spiediens bija 2 MPa pirmajā presēšanas ciklā, spiedienu samazinot līdz 0,1 MPa uz 30 s pēc 1,5 presēšanas min. Plātņu iegūšanas parametru optimizācijas rezultāti ir uzrādīti 6. tabulā.

Veicot plātņu iegūšanas parametru optimizāciju pirmajiem četriem paraugiem (sk. 6.tabulu) apstiprinājās, ka  $S=25\%$  ir par daudz, jo, neskatoties uz augstiem un apmierinošiem īpašību rādītājiem, veidojas pūšļi un plātnēm ir pārāk liels blīvums. Tāpēc, 4. parauga parametri tika atmesti, bet no pārējiem izvilkti vidējais un tā izveidoti parametri 5. plātņu paraugam. 5. plātņu optimizācijas paraugs uzrādīja līdzīgus īpašību rādītājus kā pirmajiem četriem, taču tā blīvums bija joprojām par augstu. Tāpēc tika izveidots nākamais, 6. optimizācijas paraugs, kura mehāniskās īpašības arī bija apmierinošas, bet blīvums – uz robežas. Ar 7. optimizācijas plātņu paraugu tika sasniegta optimāla blīvuma un īpašību attiecība. Īstenotā stāva kāpuma metode atklāja optimālus plātņu iegūšanas parametrus, kuri tika izmantoti prototipa “Bērza lēveru šķiedru biokompozīts” iegūšanai. Ņemot vērā, ka presēšanas laiks vismazāk ietekmē plātņu īpašības, prototipa optimālie parametri tika koriģēti šādi:  $S 21\%$ ,  $T 226^{\circ}\text{C}$ ,  $t 5$  min.

Plātņu ar bērza skaidu pildvielu optimizācijas parametri un rezultāti.

Paraugs un parametri S/T/t	Blīvums g/cm <sup>3</sup>	WA, %	TS 24h %	MOR N/mm <sup>2</sup>	MOE N/mm <sup>2</sup>
1. 20/220/6	0,914	25	9,4	17,7	2483
2. 20/230/6	0,939	22	6,6	18,7	2772
3. 25/220/4	0,959	19	8,7	18,5	2508
4. 25/230/4	1,005	14	4,5	17,7	2582
5. 21,7/223/5,3	0,941	27	10,9	17,7	2578
6. 20,6/224/5,8	0,880	34	11,3	17,1	2520
7. 20,7/226/5,7	0,860	37	11,3	14,5	2360
<b>EN 312 P3</b>	<b>≤0,850</b>		<b>17</b>	<b>15</b>	<b>2050</b>

### Pildvielas frakcionālā sastāva ietekme

Attīstot plātņu iegūšanas no bērza skaidām un suberīnskābēm tehnoloģiju tika pārbaudīta pildvielas frakcionālā sastāva ietekme uz plātņu īpašībām. Šim nolūkam, kā ietekmējošie parametri, tika ņemti vērā:

- 1) nažu dzirnavās izmantoto sietu acu izmēri (2, 4 un 6 mm),
- 2) sietu acs forma (Ø vai □),
- 3) iestatītais skaidas biezums,
- 4) nodalītās frakcijas lielums (<0,63 vai <0,4 mm).

Plātņu iegūšanas parametri bija atbilstoši iepriekš noteiktam optimālajam režīmam. Iegūto plātņu rezultāti ir uzrādīti 7. tabulā. Plātņu TS un IB standarta vērtības tiek sasniegtas un pārsniegtas neatkarīgi no pildvielas frakcijas un plātnes blīvuma. Neatkarīgi no pildvielas frakcijas, plātņu lieces standarta vērtības sasniedz tikai paraugi ar blīvumu  $\geq 850 \text{ kg/m}^3$ .

Skaidu formai ir ietekme uz plātņu īpašībām, proti, plātnes, iegūtas no skaidām samaltām caur sietu ar □ acīm uzrāda zemākas īpašības nekā plātnes iegūtas no skaidām, samaltām caur sietu ar Ø acīm. Plātņu īpašības ietekmē arī nažu asums un ieregulētais attālums starp rotējošo un statisko asmeni. Skaidas, iegūtas ar iestatīto lielāko attālumu, ir garākas un būtiski uzlabo plātņu īpašības.

Plātnēm no skaidām 0,4-4,0 mm un 0,4-6,0 mm īpašības savā starpā būtiski neatšķiras; MOR neatbilst standartam, bet MOE atbilst un pat būtiski pārsniedz MOE vērtības plātnēm no skaidām 0,4-2,0 mm. Augstākas jeb optimālas plātņu īpašību vērtības sasniedza paraugi ar skaidu frakciju 0,4-2,0 mm, kas iegūts ar iestatīto lielāku attālumu starp rotējošo un statisko asmeni.

Plātņu īpašības atkarībā no pildvielas frakcijas parametriem.

Pildvielas frakcija, mm	Skaidas					
	biezums, mm	Blīvums g/cm <sup>3</sup>	TS 24h %	MOR N/mm <sup>2</sup>	MOE N/mm <sup>2</sup>	IB N/mm <sup>2</sup>
Ø 0,63-2	1,1	0,849	14	15,5	2200	2,17
□ 0,4-2	0,4	0,869	18,0	12,9	2000	1,99
Ø 0,4-2	1,1	0,851	14,1	17,2	2300	2,06
Ø 0,4-2	0,4	0,839	14,2	13,5	1850	1,49
□ 0,4-4	1,1	0,835	15,1	16,0	2250	1,76
□ 0,4-6	1,1	0,857	15,6	14,4	2750	1,90
<b>EN 312 P3</b>			<b>17</b>	<b>15</b>	<b>2050</b>	<b>0,45</b>

### Plātņu mitrumizturība

Lai plātnes varētu raksturot kā mitrumizturīgas, veica divas pārbaudes atbilstoši standartizētām metodēm EN 321 (cikliskā testēšana) un EN 1087-1 (vārīšanas tests). Cikliskajā testēšanā kondicionētie paraugi tiek pakļauti 3 ciklu, kopumā 500h, dažādiem apstākļiem: iegremdēšanai ūdenī (70h), saldēšanai mīnus12-25°C temperatūrā (24h), sildīšanai 70°C temperatūrā (70h) un dzesēšanai istabas temperatūrā 4h. Pēc cikliskās testēšanas, paraugiem noteikta uzbriešana biežumā (TS) un stiepe perpendikulāri plātnes plaknei (IB). Vārīšanas testā kondicionētie paraugi 2h tiek vārīti ~100°C temperatūrā, 1h atdzesēti istabas temperatūras ūdenī un noteikta stiepe perpendikulāri plātnes plaknei (IB).

Tika izgatavoti 3 plātņu paraugi no bērza skaidām (frakcija Ø 0,4-2,0 mm) un suberīnskābes saturošo saistvielu (21%) izmēros 15x310x310 mm. Visas plātnes tika izgatavotas pie 226°C temperatūras izmantojot 7 ciklu ciklogrammu (spiediena/laika attiecība) ar kopējo presēšanas laiku 9 min 30 s, bet katrai plātnei ciklogramma zināmi variēja (sk. 8. tabulu). Bez mitrumizturības rādītājiem, plātnēm tika noteiktas arī pārējās īpašības.

15 mm biezu plātņu iegūšanas ciklogramma.

Cikls	1.plātne		2.plātne		3.plātne	
	p, MPa	t, min/s	p, MPa	t, min/s	p, MPa	t, min/s
1	2,08	40s	2,08	40s	4,16	40s
2	2,50	2min/20s	3,12	2min/20s	3,90	2min/45s
3	0,05	30s	0,05	30s	0,05	30s
4	2,39	3min	2,08	3min	1,77	1min/40s
5	0,05	30s	0,05	30s	0,05	30s
6	1,04	1min/40s	0,94	2min	1,20	2min/45s
7	0,42	50s	0,36	30s	0,42	50s

Iegūto 15 mm biezu plātņu īpašības ir uzrādītas 9. tabulā. Kā redzams, 1. plātnei blīvums ir viszemākais, ko ietekmēja arī zemākais no visām trijām plātnēm maksimālais presēšanas spiediens, kas, savukārt, noveda pie zemākas lieces stiprības, kas neatbilst noteiktajam standarta vērtībām.

Taču pārējās 1. plātnei noteiktās īpašības atbilst noteiktajām standarta vērtībām, ieskaitot IB pēc vārīšanas testa.

2. un 3. plātnes blīvums būtiski neatšķiras un visas noteiktās īpašības atbilst noteiktiem plātņu standarta raksturlielumiem. Ir jāatzīmē, ka suberīnskābes saturošā saistviela kavē ūdens difūziju plātnē, kas jau bija novērots arī līdz šim. Taču zemie plātņu biezuma uzbriešanas rādītāji parāda, ka uzņemtais ūdens viegli iztvaiko ārā no parauga. Tika novērots, ka 3. plātnes IB vērtības ir augstākas par 2. plātnes IB vērtībām, taču starpība ir būtiska tikai IB vērtībām iegūtām pēc cikliskās testēšanas. Tas liek domāt, ka šādu rezultātu ietekmēja augstāks maksimālais presēšanas spiediens, kas noveda ne tikai pie nedaudz augstāka blīvuma, bet arī tika iegūtas nedaudz zemākas lieces pretestības vērtības.

Gan vārīšanas tests, gan cikliskā testēšana atklāja, ka 1. prototipa plātnes ir mitrumizturīgas un līdz ar to var būt piemērotas lietošanai mitros apstākļos.

9. Tabula

Bērza skaidu plātņu īpašības paraugiem ar 15 mm biezumu.

Paraugs	Blīvums g cm <sup>-3</sup>	TS 24h, %	TS <sup>1</sup> , %	MOR, N mm <sup>-2</sup>	MOE, N mm <sup>-2</sup>	IB, N mm <sup>-2</sup>	IB <sup>2,3</sup> , N mm <sup>-2</sup>
1.	0,759	7,0	-	12,1	1744	1,50	0,32 <sup>3</sup>
2.	0,822	7,9	4,2	20,6	2626	1,45	0,34 <sup>2</sup>
3.	0,843	8,6	3,5	19,5	2438	1,77	0,48 <sup>2</sup>
EN 312 P3		14	13	14	1950	0,45	0,13 <sup>2</sup> 0,08 <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Uzbriešanas biežumā rādītājs pēc cikliskās testēšanas (EN 321). Stiepes perpendikulāri plātnes plaknei rādītājs, atbilstoši, <sup>2</sup>pēc cikliskās testēšanas (EN 321) un <sup>3</sup>vārīšanas testa (EN 1087-1).

### Secinājumi

- Īstenotā stāvā kāpuma metode atklāja optimālos plātņu iegūšanas parametrus (S=21%, T=226°C, t=5 min.), kuri tika izmantoti prototipa “Bērza lēveru šķiedru biokompozīts” iegūšanai.
- Optimālās plātņu īpašību vērtības sasniedza paraugi ar bērza skaidu frakciju Ø 0,4-2,0 mm, kas iegūta dzirnavās ar lielāku attālumu starp rotējošo un statisko asmeni.
- Gan vārīšanas tests, gan cikliskā testēšana atklāja, ka iepriekš iegūtā prototipa plātnes ir mitrumizturīgas un līdz ar to var būt piemērotas lietošanai mitros apstākļos.

14.08.2018.

Dr.sc.ing. Jānis Rižikovs  
Projekta zinātniskais vadītājs