Projektu līdzfinansē REACT-EU finansējums pandēmijas krīzes seku mazināšanai

28.02.2023.

ERAF projekts Nr.1.1.1.1/19/A/089
"Bērza miza kā vērtīga, atjaunojama izejviela bez-formaldehīda skaidu plātņu un suberīnskābju poliolu iegūšanai poliuretānu izstrādei"

Projektā laika posmā **no 01.12.2022. līdz 28.02.2023.** partneri (LVKĶI un SIA Polylabs) strādāja pie 2.2., 2.3., 2.4., 3.1., 3.2., 3.3., 3.4, 4.1., 4.2., 5.1., 5.2., 6.1., 7.1. un 7.2. aktivitātēm. Paveikti šādi darbi:

2.2. Suberīnskābju pielāgošana poliolu sintēzei, izmantojot modifikāciju un frakcionēšanu

Turpinās aktivitāte, kur rezultāti no 2.3. DP parāda, ka, mainot depolimerizācijas un žāvēšanas apstākļus, ir iespējams frakcionēt suberīnskābes. GC/MS un GPC parādīja, ka šīs izmaiņas saistāmas ar brīviem monomēriem, diskābju un hidroksiskābju īpatsvaru. Rezultātus salīdzina ar iegūtajiem datiem no 3.1. un 3.2. DP, lai izprastu frakcionēto suberīnskābju īpašību ietekmi uz poliolu īpašībām. Pēc rezultātiem 2.1. un 2.3. DP tika veikta atsevišķu frakciju iegūšana 100 L reaktorā, mainot depolimerizācijas apstākļus: 1) ar paaugstinātu skābes skaitli; 2) ar paaugstinātu epoksi grupu saturu. Tāpat turpinās suberīnskābju modificēšana ar tallu eļļu. Ja rezultāti būs pozitīvi, tad varēs pievērsties pilotlīmeņa suberīnskābju iegūšanai un modificēšanai 100 L reaktorā 2.4. DP.

2.3. Suberīnskābju identifikācija un raksturošana

Turpinās aktivitāte, lai noteiktu dažādu funkcionālo grupu satura izmaiņas suberīnskābēm, kas iegūtas 2.2. un 2.4. DP. Iegūto suberīnskābju identifikācijai un raksturošanai tika izmantotas iepriekš izvēlētās analīzes metodes. Suberīnskābēm tika noteikts iznākums, sausnes saturs, skābes un hidroksilskaitlis, pārziepošanas vērtība, epoksi grupu saturs, TPC saturs un šķīdība DMSO, kā arī veiktas suberīnskābju identifikācijas un sastāva analīzes, izmantojot 2 metodes uz GC/MS, kā arī GPC analīzes, lai pārbaudītu mazmolekulārās frakcijas saturu paraugos. Suberīnskābju paraugiem veica arī FTIR, TGA un DSC analīzes, lai pārbaudītu to termiskās īpašības un funkcionālo grupu izmaiņas pēc žāvēšanas.

2.4. Pilotlīmeņa depolimerizācija un suberīnskābju frakcionēšana

Šajā pārskata periodā tika pabeigta suberīnskābju iegūšanas mēroga palielināšana – pēc eksperimentiem kolbas (2L) līmenī, veicām izmēģinājumus suberīnskābju depolimerizāciju 4 L stikla reaktorā un pēc tam arī 30 L reaktorā, lai salāgotu produktu un starpproduktu sagatavošanu, apstrādi un analīžu rezultātus. Tādējādi tika iegūti optimālie apstākļi pēc 2.1. DP rezultātiem. Šajā etapā tika veikta pilotlīmeņa deolimerizācija 100 L reaktorā, lai izstrādātu divus suberīnskābju produkta prototipus: 1) ar augstu skābes skaitli, ko tālāk pētīt 3.1. un 4.1.

DP; 2) ar augstu epoksi grupu saturu, ko tālāk pētīt 3.2. un 4.2. DP, lai varētu veikt modifikāciju un izstrādāt optimālos poliolu un putupoliuretāna iegūšanas apstākļus. Rezultātā tika iegūti 2 pilotmēroga produkta prototipi 100 L reaktorā, kas aprakstīti nodevumā "***D.2.4. - Two master batches of suberinic acid fraction***". Līdz ar to 2.4. DP ir noslēgusies.

3.1. Poliola sintēzes metodes izstrāde, veicot karboksilgrupu ķīmisko apstrādi

Šajā posmā tika strādāts ar suberīnskābju frakciju, kam ir visaugstākais karboksilgrupu saturs no 2.2. DP. Tika sintezēti polioli ar dažādām tallu eļļas un suberīnskābju frakcijas attiecībām, izmantojot masas daļas. Suberīnskābju un tallu eļļas maisījums dažādās masas daļu attiecībās reaģēja ar trīsvērtīgo spirtu - trietanolamīnu Iegūtie polioli analizēti 3.3. DP. Rezultātā tika iegūti polioli ar zemu skābes skaitļa vērtību, zemu viskozitāti, kā arī atbilstošu hidroksilskaitļa vērtību, kas ir piemērota, lai šos poliolus varētu izmantot poliuretāna putuplasta iegūšanai. Lai arī iepriekšējos eksperimentos, kur sintēzes tika veiktas no tīras suberīnskābju frakcijas, nemodificējot to ar tallu eļļu, tika konstatēts, ka divvērtīgie spirti veicināja kopolimerizēšanos augstās temperatūrās, taču ir iespēja, ka, izmantojot tallu eļļu, būs iespējams iegūt piemērotākus poliolus arī no divvērtīgajiem spirtiem. Tālākos darbos tiks ņemta suberīnskābju frakcija ar visaugstāko karboksilgrupu saturu, un papildus tam tiks pievienota tallu eļļa dažādās masas attiecībās. Šo maisījumu tālāk izmantos esterifikācijas sintēzē, izmantojot divvērtīgo spirtu – 1,4-butāndiolu, vienlaikus noskaidrojot optimālākos apstākļus sintēzes norises procesam, t.i., atbilstošs katalizators un tā koncentrācija, temperatūra, sintēzes laiku un suberīnskābju un tallu eļļas optimālāko attiecību.

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

Tika strādāts ar suberīnskābju frakcijām, kuras uzrāda paaugstinātu epoksīda gredzena funkcionālo grupu saturu no 2.2. DP. Lai palielinātu epoksīda gredzenu funkcionālo grupu daudzumu vēl vairāk, suberīnskābju frakcijām tika pievienota epoksidēta tallu eļļa. Epoksidēta tallu eļļa tika pievienota dažādās masas attiecībās pret suberīnskābju frakcijām, un tālāk šis maisījums tika modificēts ar trietanolamīnu. Iegūtie polioli tika analizēti 3.3. DP. Iegūtajiem polioliem tika konstatēta atbilstoša hidroksilskaitļa vērtība, zema skābes skaitļa vērtība un viskozitāte. Iegūtie rezultāti norāda, ka modificētie polioli no suberīnskābju frakcijām un epoksidētas tallu eļļas var būt pietiekoši efektīvi poliuretāna putuplasta materiāla iegūšanā. Lai arī iepriekšējos eksperimentos, kur sintēzes tika veiktas no tīras suberīnskābju frakcijas, nemodificējot to ar epoksidētu tallu eļļu, tika konstatēts, ka divvērtīgie spirti veicināja kopolimerizēšanos augstās temperatūrās, taču ir iespēja, ka, izmantojot epoksidētu tallu eļļu, būs iespējams iegūt piemērotākus poliolus arī no divvērtīgajiem spirtiem. Tālākos pētījumos suberīnskābju un tallu eļļas maisījumu izmantos dažādās masas attiecības un modificēs to ar 1,4-butāndiolu, vienlaikus noskaidrojot optimālākos apstākļus sintēzes norises procesam, t.i., atbilstošs katalizators un tā koncentrācija, temperatūra, sintēzes laiku un optimālāko attiecību starp suberīnskābju frakciju un tallu eļļu.

3.3. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola struktūras analīze

Turpinās bio-poliolu raksturošan pēc iepriekš izvēlētajām metodēm. Suberīnskābju frakcijas, kas atbilstoši 3.1. un 3.2. DP tika modificētas ar tallu eļļu un epoksidētu tallu eļļu, tika izmantotas poliolu sintēzei. Iegūtie polioli tika raksturoti, nosakot hidroksilskaitli (285 - 552 mg KOH/g), skābes skaitli (< 5 mg KOH/g), un viskozitāti pie 25 °C ar bīdes ātrumu 50 s/1 ($9{,}90 \cdot 10^2$ – $5{,}21 \cdot 10^5$ mPa·s). Poliolu ķīmisko saišu veidus noteica, izmantojot FTIR spektroskopiju. Poliolu ķīmiskos procesus sintēzes laikā uzraudzīja, izmantojot 2. DP izstrādātās titrimetriskās metodes.

3.4. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola sintēzes parametru optimizācija

Balstoties uz 3.1. un 3.2. DP, bio-polioli tika sintezēti, variējot dažādas masas daļas starp suberīnskābju frakcijām un izmantoto tallu eļļu vai epoksidētu tallu eļļu. Tiek variētas molārās

attiecības starp daudzfunkcionālo spirtu un funkcionālām grupām, kas piedalās reakcijā. Tiek izmantoti dažādi katalizatori, piemēram, tetrafluoroborskābe, kālija hidroksīds u.c. Reakcijas laiks ir robežās no 4 līdz 6 stundām. Reakcijas temperatūras tiek variētas no 145 līdz 200°C grādiem.

4.1. Pilotlīmeņa poliola sintēzes metodes izstrāde, izmantojot karboksilgrupu esterifikāciju

Šajā pārskata periodā tika turpināta 4.1. DP, kurā izmantoja rezultātus, kas iegūti iepriekšējos pārskata periodos 3.1. un 3.4. DP sadaļas ietvaros, lai realizētu poliola sintēzi 50 L periodiskas darbības pilotreaktorā. Suberīnskābju esterificēšanas reakcijā ar DEG, TMP, TEOA un DEOA produktu iegūšana bija apgrūtināta lielās viskozitātes dēļ. Turpmāk, lai optimizētu bio-poliolu iegūšanu būs nepieciešams pievienot tallu eļļu, lai daudzkārtīgi samazinātu poliolu viskozitāti. Tiks turpināts darbs pie poliolu sintēzes no pilotlīmeņa suberīnskābju maisījuma, kas iegūts 2.4. DP, sajaucot ar tallu eļļu dažādās masas attiecībās daudzfunkcionāla spirta klātbūtnē. Tiks mērīti tipiskie poliola raksturlielumi, piemēram, hidroksilskaitlis, skābes skaitlis, mitruma saturs un viskozitāte. Iegūtie rezultāti tiks salīdzināti ar laboratorijas līmeņa sintēzēs iegūtajiem rezultātiem. Sintēzes parametri tiek pielāgoti, sadarbojoties starp LVKĶI un SIA PolyLabs pētniekiem, lai iegūtu vēlamās poliola īpašības.

4.2. Pilotlīmeņa poliola sintēzes metodes izstrāde, izmantojot oksirāna gredzena atvēršanās reakciju

Šajā pārskata periodā tika turpināta 4.2. DP, kurā izmantoja rezultātus, kas iegūti iepriekšējos pārskata periodos 3.2. un 3.4. DP ietvaros, lai realizētu poliola sintēzi 50 L periodiskas darbības pilotreaktorā. Izmantojot oksirāna gredzena atvēršanās reakciju ar EG, DEG un BD, produktu iegūšana bija apgrūtināta lielās viskozitātes dēļ. Turpmāk, lai optimizētu bio-poliolu iegūšanu, būs nepieciešams pievienot epoksidētu tallu eļļu, lai samazinātu poliolu viskozitāti. Tiks turpināts darbs pie poliolu sintēzes no pilotlīmeņa suberīnskābju maisījuma, kas iegūts 2.4. DP, sajaucot ar epoksidētu tallu eļļu dažādās masas attiecībās daudzfunkcionāla spirta klātbūtnē. Tiks mērīti tipiskie poliola raksturlielumi, piemēram, hidroksilskaitlis, skābes skaitlis, mitruma saturs, epoksigrupu saturs un viskozitāte. Turklāt, lai nodrošinātu, ka nav notikušas nevēlamas oligomerizācijas reakcijas, tiks noteikta poliolu vidējā molekulmasa un funkcionalitāte. Iegūtie rezultāti tiks salīdzināti ar laboratorijas līmeņa sintēzēs iegūtajiem rezultātiem. Sintēzes parametri tiek pielāgoti sadarbībā starp LVKĶI un SIA PolyLabs pētniekiem, lai iegūtu vēlamās poliola īpašības.

5.1. Cieto PU putuplastu sastāva izstrāde

Turpinās PU putuplastu sistēmu izstrāde no 3.1. un 3.2. DP iegūtajiem suberīnskābju polioliem. Pielāgots katalizatoru daudzums, lai sasniegtu nepieciešamos uzputošanās parametrus (starta, gēla, beigu un lipīguma laiks). Izvēlēts piemērots izocianāta indekss (komponentes B daudzums). Veikti priekšmēģinājumi ar c-pentānu kā uzputošanās reaģentu. Izvēlētas sešas receptūras, kuru putuplasti tika sīkāk raksturoti 5.2. DP. Visās receptūrās izmantoti tikai bio-polioli un no tiem suberīnskābju polioli kā pamatsastāvdaļa poliolu komponentē. Par uzputošanās reaģentu tika izvēlēts Opteon 1100.

5.2. Cieto PU putuplastu, kas balstīti uz suberīnskābēm bāzētiem polioliem, raksturojums

No 5.1. DP šajā darba periodā tika izvēlētas sešas receptūras cietā poliuretāna putuplastu uzputošanai lielākā izmērā, lai noteiktu sekojušus šī materiāla raksturlielumus: uzputošanās parametrus, blīvumus, slēgto poru daudzumu, siltumvadītspēju, poru vidējo diametru, spiedes stiprību un moduli, stiklošanās temperatūru (izmantojot DSC un DMA metodi), termisko stabilitāti (TGA analīzes). Iegūtie rezultāti apstiprināja šo materiālu potenciālo pielietojumu siltumizolācijā.

6.1. LCA novērtējums par suberīnskābes poliolu sintēzi pilotreaktora mērogā

Turpinās darbs arī pie suberīnskābes poliolu sintēzes procesa modelēšanas un dzīves cikla ietekmes novērtējuma veikšanas. Kā viena no dzīves cikla ietekmes novērtējuma metodēm tika izvēlētā Klimata pārmaiņu starpvaldību padomes (*Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC*) metode globālā sasilšanas potenciāla (GSP) novērtēšanai – IPCC 2021 GWP 100. Metode uz balstīta uz IPCC ziņojuma par klimata pārmaiņām: AR6 Climate Change 2021: The Physical Science Basis. CO_2 emisijas ir viena no akūtākajām problēmām, ar ko saskaras visa pasaule, līdz ar to ir būtiski novērtēt, kādas ir CO_2 emisijas izstrādātajai sintēzes metodei.

7.1. Publikāciju izstrāde iesniegšanai Web of Science vai SCOPUS datubāzēs.

Aktivitāte turpinās, taču šajā pārskata periodā netika iesniegts neviens raksts saistībā ar šo projektu.

7.2.Publikāciju izstrāde un iesniegšana resursos ar augstu citēšanas indeksu.

Turpinās aktivitāte, un šajā pārskata periodā tika uzrakstīta, iesniegta un apstiprināta publikācija “"Analytical Method Cluster Development for Comprehensive Characterisation of Suberinic Acids Derived from Birch Outer Bark" žurnālā ar augstu citēšanas indeksu Molecules (IF 4.927) - https://www.mdpi.com/1420-3049/28/5/2227/pdf

Publikācijā apkopoti rezultāti no 2.3. DP.

7.3. Dalība konferencēs

Aktivitāte turpinās, taču šajā pārskata periodā netika ņemta dalība nevienā konferencē saistībā ar šo projektu. Ir un tiks iesniegti abstrakti un pieteikta dalība 2 konferencēs: “The 31st European Biomass Conference and Exhibition - EUBCE 2023” un “The 19th International Conference on Renewable Resources and Biorefineries - RRB 2023” ar mutiskajiem un stenda referātiem.